



На правах рукописи

РОДИОНОВА ЭЛЬВИРА АЛЕКСАНДРОВНА

**ВЛИЯНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ЩЕЛОЧНЫХ СРЕД, СОДЕРЖАЩИХ
ФЕРМЕНТЫ И СОЛИ МЕТАЛЛОВ, НА ХАРАКТЕР РАЗРУШЕНИЯ
БИКОМПОНЕНТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ
ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Специальность 05.17.06

Технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва - 2004

Работа выполнена в Московском государственном текстильном университете им. А.Н. Косыгина на кафедре общей и неорганической химии

Научный руководитель - доктор технических наук, профессор
Павлов Н.Н.

Официальные оппоненты - доктор химических наук, профессор
Гальбрайт Л.С.
- доктор химических наук, профессор
Пономаренко А.Т.

Ведущая организация: ОАО «ЦНИИ Бумаги» г.Москва

Защита диссертации состоится «___» _____ 2004 года в _____ часов на заседании диссертационного совета Д212.139.01 в Московском государственном текстильном университете им. А. Н. Косыгина по адресу:
119991, Москва, Малая Калужская ул., дЛ

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МГТУ имени А.Н. Косыгина

Автореферат разослан «___» _____ 2004 года

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук



Зубкова Н.С. .

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

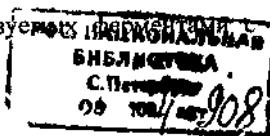
Актуальность работы. Успехи, достигнутые в последние десятилетия биотехнологией, привели к возможности использования ферментов во многих областях химической технологии, развитие которых повышает практическую ценность самой биотехнологии. Биотехнологические процессы существенно расширили возможности производств в пищевой, текстильной и целлюлозно-бумажной промышленности. Ферментативное превращение целлюлозы перспективно не только с точки зрения создания самостоятельных малоотходных технологий, но и с позиции борьбы за экологическую безопасность различных производств целлюлозно-бумажной и текстильной промышленности. Ферментативный катализ находит применение при обработке макулатурной бумажной массы и хлопчатобумажных тканей, что позволяет заменить собой токсичные соединения хлора - на экологически безвредный пероксид водорода. Однако выбор ферментов (пульпозима, протеазы, целловиридина), используемых в технологии беления целлюлозных материалов в щелочных растворах пероксида водорода, сложился скорее стихийно, нежели научно обоснованно.

При этом остается неясным вопрос о механизме разрушения и долговечности в таких растворах композиционных материалов на основе целлюлозы в присутствии ферментов. Это объясняет актуальность постановки данной работы, так как снижение долговечности композиционных материалов на основе целлюлозы в результате их технологически необходимой обработки пероксидно-щелочными растворами требует установления причин разрушения таких материалов в агрессивных средах для их устранения.

Целью данной диссертационной работы являлось исследование влияния названных ферментов на долговечность и характер разрушения композиционных материалов на основе целлюлозы и кислородсодержащих полимеров в отбеливающих окислительно-восстановительных растворах и изучение поведения ферментов в таких системах в присутствии солей металлов, являющихся энергичными модификаторами свойств гидрофильных полимеров. Необходимость более подробного исследования действия солей металлов на полимерные системы в присутствии ферментов вызвана также известным фактом влияния некоторых солей на каталитическую активность ферментов.

Задачи исследования:

- разработка метода определения долговечности композиционных полимерных материалов в окислительно-щелочной среде, содержащей соли металлов и ферменты;
- выяснение причин разрушения бicomпонентной полимерной системы на основе целлюлозы в агрессивной среде;
- исследование влияния агрессивной среды, содержащей добавки, на степень полимеризации в композиционном материале целлюлозы;
- исследование влияния катионов металлов на активность ферментов по отношению к целлюлозным материалам;
- изучение составов комплексов, образуемых катионами металлов



Методика данной работы предусматривает проведение теоретических и экспериментальных исследований, первые из которых заключались в изучении и анализе сведений литературы о композиционных полимерных материалах и биотехнологических процессах. Экспериментальные исследования базировались не только на использовании уже апробированных, хорошо известных аналитических и химических методах, но и на новом специально разработанном методе определения долговечности целлюлозных материалов в агрессивных средах. Экспериментальные работы были проведены на кафедре общей и неорганической химии Московского государственного текстильного университета им. А.Н.Косыгина.

Методы исследования:

- метод определения долговечности целлюлозных материалов и кислородсодержащих полимеров в агрессивных средах;
- методы (трилонометрии) определения концентрации свободных ионов хрома(Ш) и алюминия в растворах;
- метод трилонометрии определения устойчивости и состава комплексов катионов металлов с ферментами [Me, Ф];
- метод (иодометрии) определения активности ферментов;
- метод (вискозиметрии) определения степени полимеризации целлюлозных материалов на основе целлюлозы;
- метод (рН -метрия, перманганатометрия, ацидометрия) определения характеристик окислительно-щелочных растворов;
- метод определения концентрации свободных ионов кальция, магния, никеля, кобальта, меди в растворах;
- метод (фотометрии) определения белизны целлюлозных материалов.

Научная новизна работы заключается в установлении причин разрушения различных композиционных материалов на основе целлюлозы под действием щелочного раствора пероксида водорода и в определении влияния ферментов и солей металлов на долговечность таких материалов в окислительно-щелочной среде. В работе впервые определены составы и константы устойчивости, образующихся в растворе металло-ферментных комплексов, и показано изменение активности ферментов по отношению к композиционным материалам, происходящее при этом.

Практическая значимость Все более расширяющееся использование биологических катализаторов в процессах химической обработки композиционных материалов на основе целлюлозы и других кислородсодержащих полимеров (бумаги, хлопчатобумажных тканей и т. п.) требует поиска путей снижения их негативного действия на долговечность таких материалов. В работе показана возможность достижения этого за счет введений в раствор солей определенных металлов, а также даны практические рекомендации - применение каких ферментов следует избегать из-за возможной деструкции макромолекул целлюлозы в определенных видах целлюлозных материалов. При этом установлены оптимальные концентрации в окислительно-щелочном растворе тех катионов металлов, которые повышают каталитическую активность ферментов.

Апробация работы

Основные положения и результаты работы доложены:

- на Всероссийской научно-технической конференции «Текстиль-99» «Современные технологии и оборудование текстильной промышленности», 23-24 ноября 1999 г., МГТУ им. А.Л.Косыгина, г. Москва;
- на Международной научно-технической конференции «Современные наукоемкие технологии и перспективные материалы текстильной и легкой промышленности» («Прогресс-2002»), 19-20 мая 2002г., г.Иваново
- на Всероссийской научно-технической конференции «Текстиль-2002» «Современные технологии и оборудование текстильной промышленности», 23-24 ноября 2002 г., МГТУ им. А.Н.Косыгина, г. Москва;
- на Всероссийской научно-технической конференции «Текстиль-2003» «Современные технологии и оборудование текстильной промышленности», 23-24 ноября 2003 г., МГТУ им. А.Н.Косыгина, г. Москва;
- на Международной научно-технической конференции «Современные наукоемкие технологии и перспективные материалы текстильной и легкой промышленности» («Прогресс-2004»), 25-28 мая 2004г., г.Иваново
- на семинаре МХО «Модификация ВМС неорганическими соединениями» секции неорганическая химия. МГТУ им. А.Н.Косыгина, кафедра ОНХ, 23 ноября 2003г
- на Научном семинаре Московского Менделеевского химического общества с докладом «Влияние ферментов и солей металлов на долговечность композиционных материалов на основе целлюлозы в окислительно-щелочных растворах», 18.10.2004, МГГУ, кафедра ОНХ

Структура и объем работы

Работа состоит из введения, обзора литературы, методической и экспериментальной части, списка литературных источников и приложения. Основная часть изложена на 170 страницах, включает 47 рисунков и 24 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, отражена научная новизна и практическая значимость их результатов.

Первая глава содержит анализ данных научно-технической литературы из области применения ферментов в химической технологии, связанной, в частности, с переработкой композиционных материалов на основе •целлюлозы: бумаги и хлопчатобумажных тканей.

Проведен анализ работ по следующим направлениям:

- состав и структура композиционных материалов на основе целлюлозы;
- главные прочностные характеристики целлюлозных материалов и причины их прочности;
- применение биологических добавок (ферментов) в технологии обработки целлюлозных материалов, связанной с использованием окислительно-щелочных растворов;
- специфические свойства ферментов и влияние на их активность солей металлов;

- применение солей металлов для модифицирования свойств гидрофильных полимеров.

Вторая глава содержит результаты экспериментальных исследований:

- влияния ферментов на долговечность целлюлозных материалов (ЦМ) и кислородсодержащих полимеров (КП) в щелочном растворе H_2O_2 ;
- влияния солей s - металлов на долговечность бикомпонентной полимерной системы в пероксидно-щелочном растворе;
- влияния ферментов в присутствии солей s - металлов на долговечность бикомпонентной полимерной системы в пероксидно-щелочном растворе;
- долговечности целлюлозных материалов и кислородсодержащих полимеров в пероксидно-щелочных растворах в присутствии ферментов и хлоридов d- и p- металлов;
- определения составов комплексов, образуемых катионами металлов с молекулами ферментов;
- влияния ферментов и солей металлов на изменение степени полимеризации целлюлозы в целлюлозных материалах в результате действия на них окислительно-щелочных растворов.

Объектом исследования в работе являлись бикомпонентные полимерные системы на основе целлюлозы, полученные сочетанием целлюлозного материала (писчая бумага, фильтровальная бумага, целлофан, сульфитная целлюлоза) с кислородсодержащими полимерами (КП): карбоксиметилцеллюлозой (КМЦ), поливинилацетатом (ПВА), поливиниловым спиртом (ПВС) или эпоксидной смолой (ЭС).

Основные результаты и их обсуждение

Для определения последствий щелочно-окислительной обработки целлюлозных материалов (ЦМ) > приводящей к изменению их прочностных характеристик, обычный метод динамометрии оказался непригодным. Это объясняется сохранением прочности материалов в воздушно-сухом состоянии, но заметным ее ухудшением при их набухании. Поэтому нами был разработан простой метод определения долговечности материалов в водных агрессивных средах с помощью установки, схема которой показана на рис. 1 А. К целлюлозному материалу (3) с помощью одного из вышеназванных кислородсодержащих полимеров (4) приклеивался груз(5) и определялось время (т, сек.), прошедшее до его падения, которое и характеризует долговечность материала.

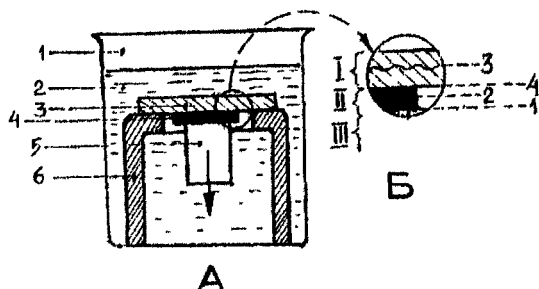


Рис.1 А, Б

А:

- 1 – стакан
2 – раствор реагентов
3 – целлюлозный материал
4 – склейка
5 – груз
6 – стойка с отверстием для груза

Б: Возможные места механического разрушения склейки и целлюлозного материала под действием груза в растворе:

- 1 – по месту адгезионных сил склейки и груза
2 – по месту когезионных сил в склейке
3 – по месту когезионных сил в целлюлозном материале
4 – по месту адгезионных сил склейки и целлюлозного материала.

I. – целлюлозный композиционный материал

II. – склейка

III. – груз

В случае отслаивания груза по линии 2 (рис. 1А) определялась долговечность кислородсодержащих полимеров. Результаты оценки их долговечности в щелочных растворах пероксида водорода. сведены в табл.1

Таблица 1

Долговечность (τ) кислородсодержащих полимеров в окислительно-щелочном растворе, содержащем различные ферменты.

полимер фермент	КМЦ		ПВС		ЭС		ПВА	
	τ, c	$lg \tau$	τ, c	$lg \tau$	τ, c	$lg \tau$	τ, c	$lg \tau$
Без	80	1.90	180	2.25	2400	3.38	900	2.95
Пз *)	80	1.90	175	2.23	2400	3.38	180	2.25
Пр *)	50	1.70	175	2.23	1800	3.25	210	2.32
Цв *)	30	1.48	170	2,20	2400	3.38	600	2.78

*) Пз- пульпозим, Пр- щелочная протеаза, Цв- целловириндин Г 20Х

По возрастанию устойчивости к действию щелочного раствора H_2O_2 кислородсодержащие полимеры можно расположить в ряд:

КМЦ \approx ПВС < ПВА \approx ЭС (рис.2)

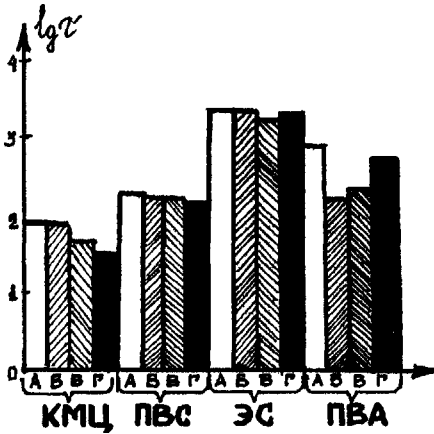


Рис.2 Зависимости долговечности ($\lg \tau$) кислородсодержащих полимеров в окислительно-щелочном растворе от вида добавленного фермента.

А – без фермента

Б – с пектином

В – с протеазой

Г – с целлюлозой G 20x

Таким образом, можно выявить тенденцию уменьшения долговечности кислородсодержащих полимеров в окислительно-щелочной среде в присутствии ферментов.

При введении в агрессивный раствор солей металлов, катионы которых склонны к разрыву в полимерах межмолекулярных Н-связей, снижается, в первую очередь, долговечность таких кислородсодержащих полимеров (при их погружении в такой раствор), прочность которых зависит, главным образом, от наличия густой сетки межмолекулярных Н-связей (рис. 3)

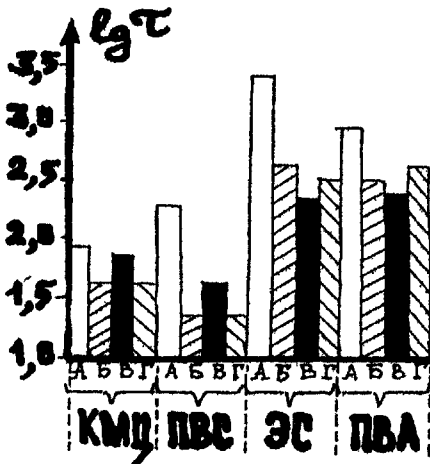


Рис.3 Долговечность ($\lg \tau$, сек.) кислородсодержащих полимеров в окислительно-щелочном растворе (А), содержащем хлориды лития (Б), кальция (В) и магния (Г).

Поэтому в выше приведенном ряду, в котором полимеры расположены в порядке увеличения их долговечности, на первое место (наименьшая долговечность) перемещается поливиниловый спирт по сравнению с рядом, характеризующим долговечность полимеров в растворе без солей металлов.

Очевидно, что для исследования когезии целлюлозного материала необходимо, чтобы склейка была долговечнее целлюлозного материала, что достигалось приклеиванием груза эпоксидной смолой с отвердителем. В этом случае отслаивание груза происходит по слою целлюлозного материала (рис. 1 Б, линия 3), что позволило установить влияние ферментов и солей металлов на долговечность целлюлозных материалов в окислительно-щелочных растворах (см. табл.2)

Таблица 2

Долговечность (lg t, сек) целлюлозного материала в окислительно-щелочном растворе в присутствии комплексов [MeФ]

Катион \ Фермент	ЦМ	Без добавок	Без катиона металла	при $C_M=0,25$ моль/л				
				Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Cr ³⁺	Al ³⁺
Пульпозим	Б	2,6	2,2	1,3	1,3	1,4	1,7	1,6
	ФБ	3,0	2,8	1,0	1,2	1,3	1,3	1,4
	СЦ	2,6	2,2	2,1	2,3	2,5	2,2	2,5
	Ц	1,4	0,7	0,7	0,3	0,3	0,9	1,0
Протеаза	Б	2,6	2,5	1,8	2,6	1,8	2,6	2,5
	ФБ	3,0	2,8	1,6	2,9	1,6	3,2	3,0
	СЦ	2,6	2,1	1,8	2,4	1,8	2,5	2,5
	Ц	1,4	0,7	0,60	1,2	0,6	1,6	1,5
Целловиридин	Б	2,6	2,2	1,0	1,2	1,2	1,8	1,6
	ФБ	2,0	2,0	1,0	1,0	1,0	1,9	1,8
	СЦ	2,6	2,4	2,1	2,4	2,5	2,5	2,5
	Ц	1,4	1,2	0,3	0,3	0,5	0,8	0,7

Для выяснения причин разрушения целлюлозных материалов окислительно-щелочными растворами в присутствии ферментов и солей металлов были проведены следующие исследования. Прежде всего, изучено влияние ферментов на изменение степени полимеризации целлюлозы в этих материалах. Результаты определений представлены в табл. 3

Обнаружено, что степень полимеризации одних целлюлозных материалов после разрушения в окислительно-щелочном растворе практически не изменяется, а для других - понижается. При изучении влияния добавок солей на долговечность целлюлозных материалов было установлено во всех случаях при введении в окислительно-щелочной раствор хлоридов металлов в количестве до 0.15 моль/л разрушение целлюлозных материалов ускоряется, особенно, для писчей и фильтровальной бумаги, что показано на примере хлорида алюминия (рис. 4, кривые 3 и 4).

Изменение степени полимеризации (P) целлюлозы в целлюлозном материале после обработки щелочным раствором H_2O_2 в присутствии фермента

Целлюлозный материал	Степень полимеризации (P)				
	Без обработки	После обработки NaOH и H_2O_2			
		Без фермента	С пульпо-зимом	С протеазой	С целловеридином
Бумага	920	900	850	840	850
Фильтровальная бумага	800	790	760	750	750
Сульфитная целлюлоза	980	800	750	700	740
Целлофан	250	90	90	85	90

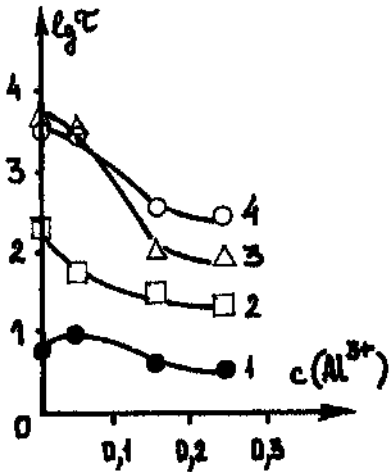


Рис.4 Зависимость долговечности целлюлозных материалов от молярной концентрации хлорида алюминия

1-целлофан; 2- сульфитная целлюлоза; 3- фильтровальная бумага; 4- писчая бумага.

Это, по-видимому, можно объяснить нарушением катионами солей сетки поперечных межмолекулярных связей в целлюлозе, что облегчает доступ к ее функциональным группам агрессивных реагентов, содержащихся в растворе (H_2O_2 , NaOH). При увеличении концентрации солей до 0,25 моль/л, целлюлозные материалы по отношению к агрессивному раствору отчетливо делятся на 2 группы:

- 1) целлюлозные материалы, долговечность которых незначительно уменьшается (целлофан, сульфитная целлюлоза) по сравнению с долговечностью в растворе, не содержащем соль металла;
- 2) целлюлозные материалы, долговечность которых значительно уменьшается, в ряде случаев проходя через минимум (фильтровальная бумага, писчая бумага).

Учитывая, что двухзарядные катионы кобальта, никеля и меди, а тем более трехзарядные катионы хрома и алюминия, способны к образованию поперечных связей между макромолекулами целлюлозы, можно предположить, что такие соли защищают ЦМ первой группы (целлофан и сульфитная целлюлоза) от деструкции, образуя в них сетку дополнительных поперечных связей. Эта задача облегчается тем, что в растворах присутствует достаточное количество ионов OH^- , способствующих увеличению линейных размеров комплексов этих катионов (Me^{z+}) за счет процесса олификации, что облегчает поперечное сшивание олифицированными комплексами структурных единиц полимеров, как это показано в теории минерального дублирования белков.

Причины сходства, проявляемого по отношению к разрушающему действию пероксидно-щелочного раствора, между сульфитной целлюлозой и целлофаном, с одной стороны, и между фильтровальной и писчей бумагой с другой стороны, вероятно следует искать в сходстве и в различиях взаимодействия структурных единиц этих целлюлозных материалов. Их общее сходство состоит в том, что в них основным армирующим каркасом является волокнистая структура материала. Однако в целлофане и в сульфитной целлюлозе когезионное взаимодействие внутри целлюлозы меньше чем во второй группе целлюлозных материалов. Сетка поперечных связей в данных материалах (сульфитная целлюлоза и целлофан) видимо менее плотная, поэтому происходит деструкция макромолекул, а не разрушение межмолекулярных связей, о чем свидетельствует понижение степени полимеризации этих материалов на основе целлюлозы. Кроме того, в сульфитной целлюлозе значительно содержание гемицеллюлоз, что также ослабляет межмолекулярное взаимодействие и ведет к снижению долговечности. Композиционные целлюлозные материалы по характеру их разрушения в окислительно-щелочном растворе можно разделить на две группы:

1) - целлюлозные материалы, разрушение которых происходит с понижением степени полимеризации целлюлозы, т.е. за счет деструкции ее макромолекул. Из исследованных целлюлозных материалов к этой группе относятся сульфитная целлюлоза и целлофан.

2) - целлюлозные материалы, разрушение которых происходит с сохранением степени полимеризации целлюлозы, т.е. за счет разрыва межмолекулярных (межчастичных) связей. К этой группе относятся писчая и фильтровальная бумага.

Совпадение установленного факта снижения степени полимеризации целлюлозы в агрессивной среде для сульфитной целлюлозы и целлофана и ее сохранение в писчей и в фильтровальной бумаге с отмеченным делением этих композиционных материалов на аналогичные две группы по отношению

к окислительно-щелочному раствору в присутствии катионов металлов позволяет однозначно объяснить причину деления композиционных целлюлозных материалов на две группы различиями во внутриволоконном когезионном взаимодействии в этих материалах.

При введении в окислительно-щелочной раствор одного из исследуемых ферментов (щелочная протеаза, целловиридин, пульпозим) изменение степени полимеризации незначительно, что говорит о том, что в исследованных системах (ЦМ+ЫаОН+НгОг) ферменты не проявляют специфическую каталитическую активность; а если и влияют на целлюлозный материал, то как обычные белковые молекулы, содержащие функциональные группы, способные взаимодействовать как с функциональными группами макромолекул целлюлозы, так и с гидроксид- и с гидропероксид-ионами, содержащимися в окислительно-щелочном растворе.

Катионы металлов влияют на поведение ферментов, образуя с их молекулами комплексы общего состава $[Me_n \Phi]$. Из 15 изученных комплексов, образованных катионами 5 металлов с 3 ферментами, 3 комплекса имеют состав 1:1 и названы нами «истинными», а остальные являются полиядерными, т.е. на одну молекулу фермента приходится более одного катиона металла (2, 10 или 50), и названы «ложными» (табл. 4). Примеры построения расчетных зависимостей для определения количества n ионов металлов в комплексе приведены на рис.5 и 6

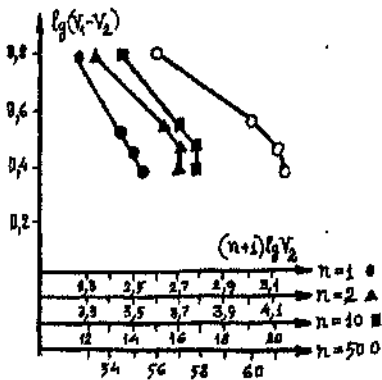


Рис.5 Расчетные зависимости для определения n в комплексе никеля (II) с протеазой.

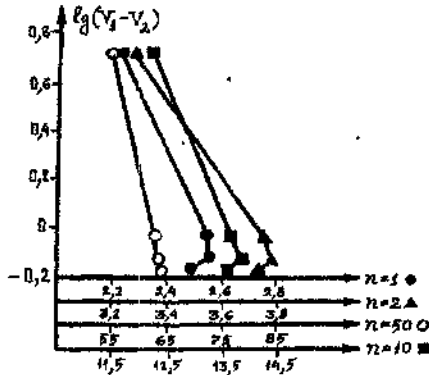


Рис.6 Расчетные зависимости для определения n в комплексе меди(II) с протеазой

Примечание: V_1 – объем трилона Б, идущего на титрование растворов, содержащих ионы металла без фермента; V_2 – в присутствии фермента.

Составы металлоферментных комплексов

катион \ фермент	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Cr ³⁺	Al ³⁺
Пульпозим	[Co ₂ Пз]	[Ni ₁₀ Пз]	[Cu ₂ Пз]	[Cr ₂ Пз]	[Al ₁₀ Пз]
Протеаза	[Co ₂ Пр]	[Ni ₁ Пр] ²⁺	[Cu ₅₀ Пр]	[Cr ₁ Пр] ³⁺	[Al ₁ Пр] ³⁺
Целловиридин	[Co ₂ Цв]	[Ni ₂ Цв]	[Cu ₂ Цв]	[Cr ₅₀ Цв]	[Al ₁₀ Цв]

Из исследованных ферментов 3 «истинных» комплекса образует лишь протеаза с катионами никеля, хрома и алюминия, теряя при этом свою активность при разрушении ЦМ в окислительно-щелочном растворе. «Ложные» комплексы усиливают влияние ферментов на процесс разрушения межмолекулярных Н-связей ЦМ в окислительно-щелочном растворе.

Из данных по оценке долговечности целлюлозных материалов в окислительно-щелочных растворах (табл. 2) следует* чю, если введение протеазы снижает долговечность сульфитной целлюлозы, то в присутствии никеля(II), хрома(III) или алюминия, образующих комплексы [MeПр], долговечность сульфитной целлюлозы повышается. Это наблюдается по отношению таких комплексов и к другим целлюлозным материалам, что особенно наглядно выглядит в случае фильтровальной бумаги. Отсюда следует, что образование «истинных» комплексов подавляет активность ферментов по отношению к целлюлозным материалам в окислительно-щелочном растворе.

Остальные комплексы, являющиеся «ложными», способствуют разрушению целлюлозного материала, т.е. усиливают влияние исследованных ферментов по отношению к тем целлюлозным материалам, в которых происходит разрыв межмолекулярных связей между структурными единицами целлюлозы. -

Образование «истинных» комплексов состава 1:1, как например, [NiПр]²⁺, препятствует деструктирующему действию ферментов, в частности, на сульфитную целлюлозу и на целлофан. Это подтверждается и при изучении активности ферментов, проявляемой ими в процессе гидролиза крахмала; как оказалось присутствие в растворе «истинных» комплексов [NiПр]²⁺ подавляет и эту реакцию, что видно из данных приведенных на рис.7,8,9

Результаты, полученные при определении активности ферментов в присутствии солей металлов по отношению к гидролизу полисахаридов и при определении долговечности ЦМ в окислительно-щелочных растворах, выполненном разработанным нами методом, свидетельствуют о достоверности последнего, который может быть рекомендован для изучения долговечности полимерных композиционных материалов в агрессивных средах.

Оптические плотности (D) растворов крахмала,
содержащих H_2O_2 , NaOH и пульпозим



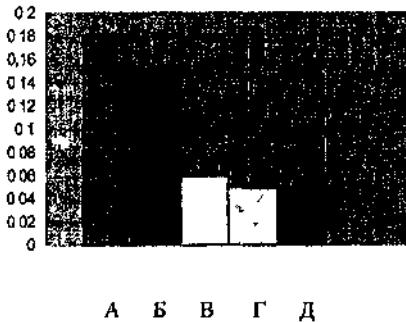
Рис.7

А- контрольная проба
Б- H_2O_2 , NaOH
В- с пульпозимом
Г- с Ni^{2+}
Д- с Cu^{2+}



А- контрольная проба
Б- H_2O_2 , NaOH
В- с протеазой
Г- с Ni^{2+}
Д- с Cu^{2+}

Рис.8 Оптические плотности (D) растворов крахмала, содержащих H_2O_2 ,
NaOH и протеазу



А- контрольная проба
Б- H_2O_2 , NaOH
В- с целлювиридином
Г- с Ni^{2+}
Д- с Cu^{2+}

Рис.9 Оптические плотности (D) растворов крахмала, содержащих H_2O_2 ,
NaOH и целлювиридин Г20Х

ВЫВОДЫ

1. В результате проведенных систематических исследований процесса разрушения и долговечности полимерных композиционных материалов на

основе целлюлозы в окислительно-щелочной среде, содержащей неорганические и биологические добавки, выявлено существенное влияние добавок - ферментов и неорганических солей - на поведение таких материалов в окислительно-щелочном растворе.

2. На основании оценки степени полимеризации целлюлозных материалов, подвергнутых действию окислительно-щелочного раствора, целлюлозные материалы можно разделить на 2 группы:

- 1) целлюлозные материалы, в которых, по-видимому, происходит деструкция макромолекул целлюлозы, т.к. в них ее степень полимеризации заметно понижается. К таким целлюлозным материалам относятся сульфитная целлюлоза и целлофан.

- 2) целлюлозные материалы, которые разрушаются из-за нарушения в них межмолекулярных водородных связей с сохранением степени полимеризации, К таким целлюлозным материалам относятся писчая и фильтровальная бумага.

3. Разработан метод, позволяющий дать оценку долговечности целлюлозных материалов в агрессивных средах. Выяснено, что по характеру изменения долговечности целлюлозных материалов в окислительно-щелочном растворе, при введении в него соли металла и при увеличении ее концентрации целлюлозные материалы делятся на 2 группы, аналогичные вышеназванным группам целлюлозных материалов.

- 1) целлюлозные материалы, долговечность которых уменьшается незначительно (сульфитная целлюлоза и целлофан);

- 2) целлюлозные материалы, долговечность которых уменьшается значительно, в ряде случаев проходя через минимум (писчая и фильтровальная бумага).

4. Показано, что исследованные ферменты и соли металлов снижают долговечность кислородсодержащих полимеров, действуя не как катализаторы, а как вещества, нарушающие в полимере межмолекулярные водородные связи. Поэтому в ряду, в котором полимеры расположены в порядке увеличения их долговечности в агрессивной среде, наименьшей долговечностью характеризует поливиниловый спирт по сравнению с рядом, характеризующим долговечность полимеров в растворе в отсутствии солей металлов.

5. Показано, что катионы металлов образуют с молекулами ферментов комплексы различного состава. Из 15 изученных комплексов, образованных катионами 5 металлов с 3 ферментами, 3 комплекса имеют состав 1:1 и названы нами «истинными», а остальные являются полиядерными, т. к. на одну молекулу фермента приходится более одного катиона металла (2, 10 или 50), и названы «ложными».

6. Выяснено, что «ложные» комплексы усиливают влияние ферментов на процесс разрушения межмолекулярных Н-связей * ЦМ в окислительно-щелочном растворе, а образование «истинных» комплексов состава 1:1 подавляет активность ферментов, препятствуя деструктирующему действию, в частности, на сульфитную целлюлозу и на целлофан. При этом установлено, что присутствие в растворе «истинных» комплексов типа $[\text{NiPr}]^{2+}$ подавляет гидролиз крахмала.

7. Показана хорошая корреляция результатов, полученных при определении активности ферментов в присутствии солей металлов по отношению к гидролизу полисахаридов и при определении долговечности ЦМ в окислительно-щелочных растворах, выполненном разработанным нами методом, что свидетельствует о достоверности последнего, который может быть рекомендован для изучения долговечности и других полимерных материалов в агрессивных средах

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Павлов Н.Н., Павлова В.В., Родионова Э.А. Использование ферментов для отбеливания целлюлозно-бумажной макулатуры. Сборник тезисов докладов к ВНТК «Текстиль-99», М, МГТУ, 1999. с.9
2. Павлова В.В., Дубанкова Н.П., Родионова Э.А. Использование ферментов для отбеливания бумажной массы. Межвузовский сборник научных трудов. М., МГТУ, 2001.с.64
3. Павлова В.В., Родионова Э.А. Перспективы применения ферментов в процессе пероксидной отбеливания макулатурной массы. Сборник тезисов Докладов внутри вузовской научной конференции. М., МГТУ, 2001.с. 12
4. Павлов Н.Н., Родионова Э.А. Качественный способ сравнительного определения когезионной устойчивости к ферментативной деструкции. Сборник научных трудов аспирантов. № 5, М, МГТУ, 2002.С.27
5. Павлов Н.Н., Родионова Э.А. Метод определения типа межмолекулярных связей подвергнутых деструкции ферментами. Сборник тезисов докладов к МНТК «Прогресс-Иваново» 2002.С.10
6. Павлов Н.Н., Родионова Э.А. О влиянии катионов металлов на химическую активность ферментов в процессах с участием гидроксилсодержащих полимеров. Сборник научных трудов аспирантов. № 6 М, МГТУ, 2003.с.42
7. Павлов Н.Н., Родионова Э.А. Влияние ферментов и солей металлов на деструкцию целлюлозных материалов в пероксидно-щелочных средах. Сборник тезисов докладов к ВНТК «Современные технологии и оборудование текстильной промышленности» (Текстиль-2003), М, МГТУ 2003. с.9
8. Родионова Э.А., Павлов Н.Н. Определение долговечности полимерных материалов в агрессивных средах, содержащих ферменты и соли металлов. Вторая Международная НТК «Достижения текстильной химии- в производстве» («Текстильная химия -2004»), Иваново.2004.с.65
9. Павлов Н.Н., Родионова Э.А. Влияние ферментов и солей металлов на долговечность волокнистых материалов на основе целлюлозы в окислительно-щелочной среде. Тезисы докладов Всероссийской заочной конференции «Катализ и сорбция в биотехнологии, химии, химических технологиях и экологии» № 6, Тверь, 2004.С.8

ИД №01809 от 17.05.2000

Подписано в печать 19.11.0^

Формат бумаги 60x84/16 Бумага множ.

Усл.печ.л. 1.0 Заказ 504 Тираж 80

Электронный набор МГТУ, 119991, ул. Малая Калужская, 1