

## **МЕХАНИЗМ БИОРАЗРУШЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ УПАКОВОЧНЫХ ПЛЕНОК ПОЧВЕННЫМИ МИКРООРГАНИЗМАМИ**

В статье предпринята попытка изучения механизма биоразрушения полимерных крахмалонаполненных упаковочных пленок в почвенной среде и выявления биологических, физических и химических факторов, инициирующих способность полимерных материалов к биоразрушению. Выявлены требования, которым должны удовлетворять структура и свойства полимерной биоразрушаемой пленки.

The article attempts to study the mechanism of biodegradation of polymer packaging foils filled with starch in soil environment and to identify the biological, physical and chemical factors that trigger the ability of polymeric materials to biodegradation. The author identified requirements to be met by the structure and properties of the biodegradable polymer foil.

**Ключевые слова:** композиционная пленка; биоразрушение; полиэтилен; крахмал; почвенные микроорганизмы; компостирование.

**Key words:** composite foil; biodegradation; polyethylene; starch; soil microorganisms; composting.

### **Введение**

*Благодаря низкой удельной массе, непроницаемости, деформативности и высокой технологичности полимеры являются одним из основных материалов для изготовления различного рода упаковок. После того как полимерные упаковки отслужат свой срок, их выбрасывают. Из-за высокой биологической и химической стойкости полимерные отходы длительное время сохраняются в окружающей среде, нанося ущерб биосфере.*

*Создание биоразлагаемых полимеров, время распада которых при захоронении в почве значительно снижено по сравнению с традиционными полимерами конструкционного назначения, стало тенденцией полимерного материаловедения XXI века. В основном это достигается за счет введения в полимерное связующее биоразлагаемых добавок. Изыскание новых способов ускорения биодеструкции полимерных, в частности упаковочных, материалов, является актуальным направлением, находящимся на стыке биофизики, физики полимеров, микробиологии, материаловедения и технологии переработки полимеров.*

*Поскольку основным свойством разрабатываемых упаковочных пленок является способность их к биоразрушению, заслуживает внимания механизм этого процесса. Он обусловлен комбинированным воздействием факторов разной природы.*

Способность упаковочных материалов разрушаться в природной среде с образованием продуктов, усваиваемых микроорганизмами, зависит от ряда биологических, химических и физических факторов, а также от свойств самой полимерной пленки (рисунок 1) [1].

*Биоразрушаемость* крахмалонаполненной пленки обуславливают следующие ключевые элементы:

1. *Наличие микроорганизмов*, селективно действующих на полимерные пленки. Видовой состав и количество микроорганизмов зависят от вида почвы, ее структуры, плодородия и др. Крахмалонаполненные пленки компостировали в почвогрунте на глубине 5–10 см. По результатам микробиологического анализа почвы установлено, что 1 г почвы содержит 267,7 тыс. единиц микроорганизмов (197,4 тыс./г почвы бактерий и 70,3 тыс./г почвы грибов). Образцы разрушались при воздействии сложной культуры почвенных микроорганизмов-деструкторов (грибы рода *Penicillium*, *Aspergillus*, бактерии *Bacillus megaterium*, *Pseudomonas aeruginosa*). Эти микроорганизмы объединяет способность выделять ферменты, ускоряющие биодegradацию макромолекул путем окисления или гидролиза. Они действуют на концах макромолекулярных цепей (экзо-ферменты) или по всей длине цепи (эндо-ферменты).

## ФАКТОРЫ, ИНИЦИИРУЮЩИЕ РАЗРУШЕНИЕ ЭЛЕКТРЕТНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПЛЕНОК

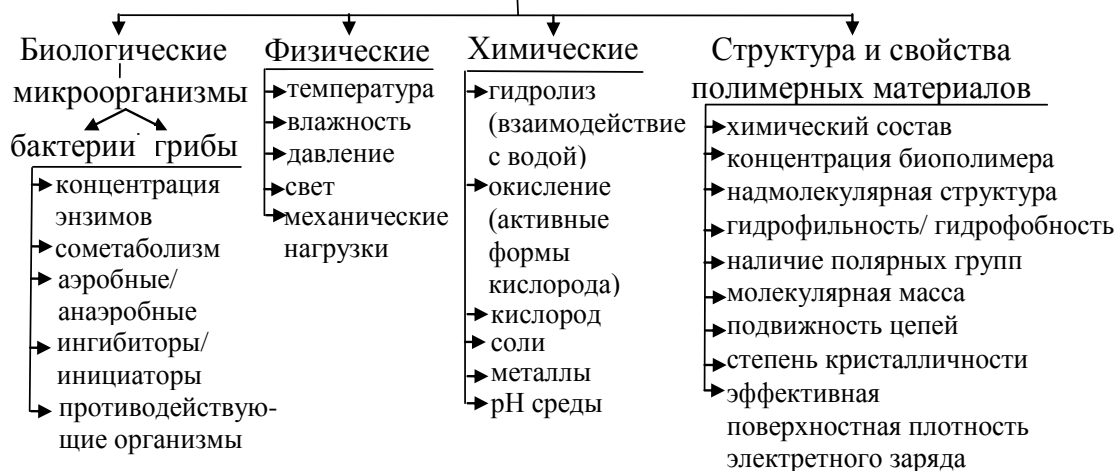


Рисунок 1 – Факторы, инициирующие разрушение полимерных материалов

2. *Структура и свойства полимерной пленки.* Биоразрушаемость образцов обусловлена способностью удовлетворять следующим требованиям:

- Наличие в полимерной цепи фрагментов, подвергаемых гидролизу или окислению [2]. Полиэтилен не содержит в макромолекулах такие фрагменты и поэтому мало подвержен биоразрушению. Однако наличие в составе композиционной пленки кислородсодержащих макромолекул крахмала и компатибилизатора – функционализированного полиэтилена (полиэтилена, к макромолекулам которого привиты молекулы итаконовой кислоты, содержащие полярные функциональные группы) способствует снижению устойчивости пленки к биоразрушению при ее компостировании в почве. Вместе с тем в результате компатибилизации увеличивается адгезия между компонентами и улучшается прочность композиционного материала при его эксплуатации. Общее требование к компатибилизатору полимерных смесей заключается в возможности его взаимодействия с каждым компонентом смеси (рисунок 2). Обозначенные на рисунке 2 пунктиром блоки компатибилизатора совместимы с полимером А (полиэтиленовой основой), а обозначенные сплошными линиями блоки – с полимером В (полисахаридным наполнителем). Это приводит к улучшению адгезии между частицами технологически несовместимых или ограниченно совместимых компонентов и, соответственно, препятствует процессу коалесценции капель расплава связующего, особенно при переработке полимерных смесей экструзией.

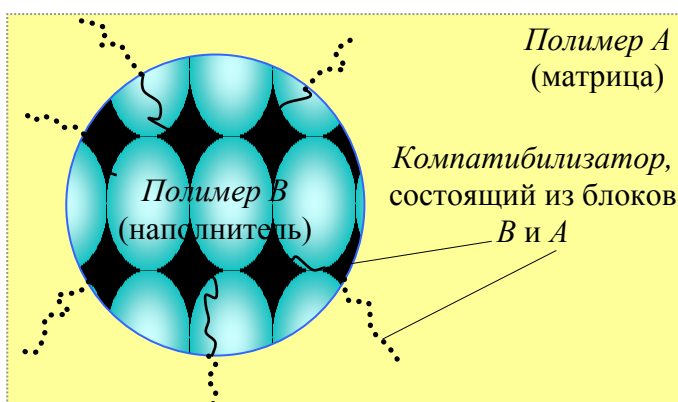
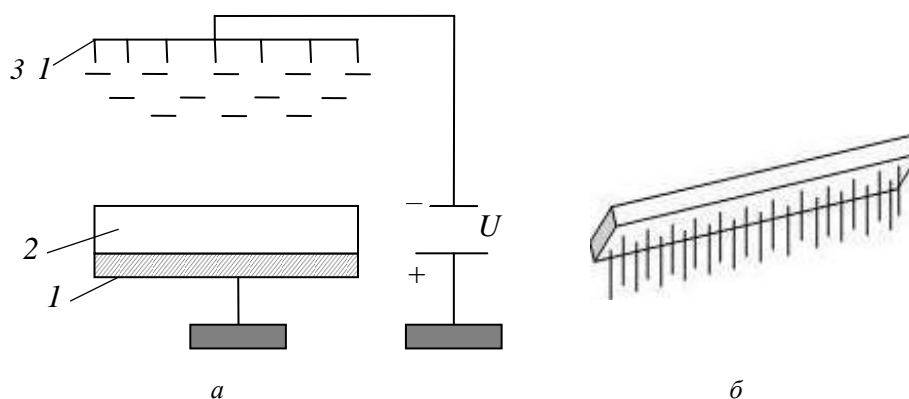


Рисунок 2 – Схема действия компатибилизатора в композиционных смесях

- Содержанию в составе модифицирующих компонентов пленки доступных для биоразрушения химических связей: гидроксильной группы R-CH<sub>2</sub>-OH, карбоксильной группы R-COOH, эфирной связи R-CO-R.

- Молекулярно-массовому распределению, которое существенно влияет на скорость разрушения полимеров. Полиэтилен, имея большую молекулярную массу (свыше 20 000), стоек к биоразрушению. Входящие в состав крахмала амилоза и амилопектин обладают большей молекулярной массой, однако это компенсируется за счет наличия кислородсодержащих групп. Именно поэтому крахмал легко утилизируется микроорганизмами и служит для них источником углерода, за счет чего происходит иницирование деградиционных процессов в крахмалосодержащих композитах. В результате их протекания снижается молекулярная масса полиэтилена, что обуславливает возникновение низкомолекулярных фрагментов с гидроксильными, карбоксильными или карбонильными группами на концах цепи, легко ассимилируемых в природной среде.

- Электрическому полю пленок, создаваемому электретным зарядом (электреты – полимеры, способные поляризоваться и накапливать электрический заряд, стабильный длительное время, и создающие в окружающей среде длительно действующее слабое электрическое поле) с определенными параметрами, которое способствует ускорению иммобилизации на них микроорганизмов, создавая благоприятные условия для их роста. Электрическую обработку пленки можно проводить с помощью электрода, выполненного на основе диэлектрической пластины с системой электрически соединенных между собой металлических игл (рисунок 3). Инжектированные из игольчатого электрода и находящиеся в ионизированном воздухе носители заряда (ионы) создают в пленке поляризационный электретный заряд.



Условные обозначения:

1 – электроды; 2 – пленка; U – источник напряжения; 3 – система электрически соединенных между собой металлических игл

Рисунок 3 – Принципиальная схема изготовления электретов (а – схема обработки коронным разрядом, б – коронирующий электрод)

Экспериментально установлено, что электретные крахмалонаполненные пленки, обладающие зарядом плотностью  $\sigma_{эфф} = 4-8$  нКл/см<sup>2</sup>, способствуют активизации в слабом электрическом поле процессов жизнедеятельности колоний почвенных микроорганизмов, что вызывает их ускоренное микробиологическое разрушение. Возможно, свой вклад в этот процесс вносит биоэлектретный механизм иммобилизации [3].

3. *Условия окружающей среды.* Главными факторами этой группы являются температура, влажность, наличие или отсутствие кислорода, свет, стабильность условий окружающей среды [4].

Установлены следующие стадии биоразрушения почвенными микроорганизмами крахмалонаполненных пленок при их компостировании:

- Первоначальная фотодеградация. Воздействие УФ-излучения приводит к иницированию микротрещин в полимерном связующем. Механизм такого повреждения основан на деструкции макромолекул под воздействием излучения с образованием радикалов, которые в свою очередь активируют фотоокислительные процессы в полимере.

- Биологическое разрушение пленок. На пленке образуются колонии микроорганизмов, чему способствуют несколько факторов. Первый – частицы входящего в состав полимерной матрицы биоконпонента. Второй – поляризация клеток микроорганизмов в электрическом поле. Поле с

определенными параметрами создает условия, оптимальные для жизнедеятельности биомассы за счет усиления адсорбционного взаимодействия поляризованных клеток и заряженных пленочных подложек. При экспозиции в почве происходит обрастание пленок почвенными микроорганизмами с частичным проникновением биомассы в объем материала и утилизацией микроорганизмами частиц крахмала. Почвенные микроорганизмы провоцируют разрыв гликозидных связей в макромолекулах полисахаридов, что сопровождается изменением свойств материалов на их основе. В объеме материала наблюдается порообразование, что обуславливает потерю пленками массы и снижение прочности. Утилизация частиц крахмала открывает микроорганизмам доступ к наименее упорядоченным макромолекулам на границах «полиэтилен–крахмал». Затем происходит охрупчивание и растрескивание полимерного связующего из-за скопления в порах мицелия и продуктов метаболизма. Пленка покрывается слоем, состоящим из колоний микроорганизмов. Микробные ферменты и метаболиты совместно с водой и компонентами почвы вызывают дальнейшую биодegradацию.

- Катализирующее воздействие продуктов жизнедеятельности микроорганизмов. Под действием ферментативных систем живых организмов фрагменты пленки вовлекаются в гидролитические и окислительно-восстановительные реакции, в результате которых образуются свободные радикалы. Благодаря им макромолекулы интенсивно деградируют, в результате чего существенно понижается молекулярная масса.

- Ассимиляция микрочастиц материала бактериями. Фрагменты пленки с молекулярной массой от 5 000 и ниже ускоренно усваиваются почвенными микроорганизмами с выделением CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O и других веществ, являющихся питательной средой для микрофлоры почвы. Указанные процессы согласуются с исследованиями в работах [5–7].

Сравнение упаковочных традиционных (полиэтиленовых) пленок с биоразрушаемыми пленками по отдельным показателям (в нижеприведенной таблице) показало, что электретные биоразрушаемые пленки превосходят образцы полиэтиленовой пленки по механической прочности и скорости биоразрушения при их компостировании в почве. Такие пленки соответствуют уровню требований, предъявляемых к упаковочным материалам.

**Эксплуатационные показатели упаковочных пленок**

Показатели	Упаковочная полиэтиленовая пленка	Электретная крахмалонаполненная пленка
Эффективная поверхностная плотность заряда, нКл/см <sup>2</sup>	0±0,5 (технологический заряд)	7
Толщина, мкм	50	100
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	11,8	12,7
Относительное удлинение при разрыве, %	300	315
Скорость биодеструкции, % / год	≈1	60

### **Заключение**

Таким образом, процесс микробиологического разрушения композиционных пленок при компостировании носит комплексный характер, а на скорость этого разрушения оказывают значительное влияние не только наполнение биополимерами, но и электретные свойства пленок. Путем создания в композиционной пленке электретного состояния можно снизить степень ее наполнения крахмалом, за счет чего повысить технологические, эксплуатационные и экологические показатели. Электрическое поле, создаваемое электретным зарядом упаковочной пленки, является экологически безопасным фактором регулирования биоразрушаемости полимерных композитов.

Рассматриваемые электретные биоразрушаемые упаковочные полимерные пленки имеют высокие деформационно-прочностные характеристики и ускоренно разрушаются в почве. Они рекомендуются для использования в качестве упаковочных материалов для различных товарных групп непродовольственных товаров, в первую очередь текстильных, швейных и трикотажных. После утраты своих потребительских свойств упаковочные пленки утилизируют методом компостирования в почве.

### **Список использованной литературы**

1. **Попов, А.** Биоразлагаемые полимерные материалы / А. Попов // Тара и упаковка. – 2007. – № 3. – С. 43–44.
2. **Ухарцева, И. Ю.** Саморазлагающиеся полимерные упаковочные материалы / И. Ю. Ухарцева // Технологии перераб. и упаковки. – 2007. – № 2. – С. 30–33.
3. **Биоэлектрический** механизм иммобилизации микроорганизмов на полимерных электретных пленках / Л. С. Пинчук [и др.] // Доклады НАН Беларуси. – 2009. – Т. 53. – № 2. – С. 107–110.
4. **Легонькова, О. А.** Биоразлагаемые полимерные материалы в пищевой промышленности / О. А. Легонькова // Пищевая пром-сть. – 2007. – № 6. – С. 26–28.
5. **Ермолович, О. А.** Биоразлагаемые упаковочные пленки на основе химически модифицированных полиолефинов и крахмалов : дис. ... канд. техн. наук : 05.02.01 / О. А. Ермолович. – Минск, 2006. – 162 л.
6. **Власов, С.** О саморазлагающейся полимерной упаковке / С. Власов, А. Ольхов, А. Иорданский // Тара и упаковка. – 2008. – № 2. – С. 42–47.
7. **Власова, Г. М.** Сохранение качества кератиносодержащей промышленной продукции с помощью инсектицидных биоразлагаемых упаковочных пленок : дис. ... канд. техн. наук : 05.19.08 / Г. М. Власова. – Гомель, 2002. – 179 л.

*Получено 02.07.2015 г.*