

Е. П. Багрянцева (ger07@mail.ru),
канд. техн. наук, доцент

Н. В. Кузьменкова (kaf_tnt@bteu.by),
ассистент

Белорусский торгово-экономический
университет потребительской кооперации
г. Гомель, Республика Беларусь

МЕХАНИЗМ БИОРАЗРУШЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК ПОЧВЕННЫМИ МИКРООРГАНИЗМАМИ

Статья посвящена изучению механизмов биоразрушения полимерных крахмалонаполненных упаковочных пленок в почвенной среде и выявления биологических, физических и химических факторов, инициирующих способность полимерных материалов к биоразрушению. Установлены требования, которым должны удовлетворять структура и свойства полимерной биоразрушаемой пленки.

The article attempts to study the mechanism of the bio-destruction of starch-filled polymer packaging films in the soil environment and the identification of the biological, physical and chemical factors that trigger the ability of polymeric materials to biodegradation. Identified requirements to be satisfied by the structure and properties of biodegradable polymer film.

Полимеры, благодаря низкой удельной массе, непроницаемости, деформативности и высокой технологичности, 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 XX в. 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.

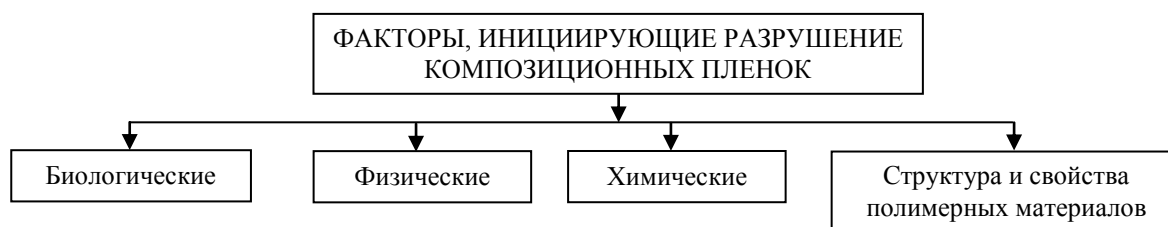
Поскольку основным свойством разрабатываемых упаковочных пленок является способность их к биоразрушению, необходимо исследовать механизм этого процесса, который обусловлен комбинированным воздействием факторов разной природы.

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, что показано на рисунке.

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. единиц на 1 г почвы бактерий и 70,3 тыс. единиц на 1 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 (ферменты), ускоряющие биодegradацию макромолекул путем окисления или гидролиза. Они действуют по концам макромолекулярных цепей (экзо-энзимы) или по всей длине цепи (эндо-энзимы).

Факторы, способствующие разрушению полимерных материалов





2. *Структура и свойства полимерной пленки.* Биоразрушаемость образцов обусловлена способностью удовлетворять ряду требованиям, к которым относятся:

- Наличие в полимерной цепи фрагментов, подвергаемых гидролизу или окислению. 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. Блоки компатибилизатора совместимы с полиэтиленовой основой и полисахаридным наполнителем. Это приводит к улучшению адгезии между частицами технологически несовместимых или ограниченно совместимых компонентов и, соответственно, препятствует процессу коалесценции капель связующего расплава, особенно при переработке полимерных смесей экструзией.

- Содержание в составе модифицирующих компонентов пленки доступных для биоразрушения химических связей R-CH₂-OH, R-COOH, R-CO-R.

- Существенное влияние молекулярно-массового распределения на скорость разрушения полимеров. Полиэтилен, имея большую молекулярную массу (свыше 20 тыс.), стоек к биоразрушению. Входящие в состав крахмала амилоза и амилопектин обладают большой 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 инициирование деградационных 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.

- Электрическое поле пленок, создаваемое электретным зарядом пленок (электреты – полимеры, способные поляризоваться и накапливать электрический заряд, стабильный длительное время, и создающие в окружающей среде длительно действующее слабое электрическое поле) с определенными параметрами, способствующее ускорению иммобилизации на них микроорганизмов и создающее 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. Электретные крахмалонаполненные пленки, обладающие зарядом плотности ($\sigma_{эфф}$), равным 4–8 нКл/см², 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. *Условия окружающей среды.* Главными факторами этой группы являются температура, влажность, наличие или отсутствие кислорода, свет, стабильность условий окружающей среды. Образцы подвергались воздействию УФ-излучения, температура окружающей среды была идентична природной, поддерживалась нормальная влажность грунта (его умеренный полив осуществляли раз в неделю). Таким образом, условия компостирования композиционных пленок моделировали естественные климатические и создавали оптимальные условия для метаболизма микроорганизмов.

Установлены четыре стадии биоразрушения почвенными микроорганизмами крахмалонаполненных пленок при их компостировании (первоначальная фотодегградация, биологическое разрушение пленок, катализирующее воздействие продуктов жизнедеятельности микроорганизмов, ассимиляция микрочастиц материала бактериями).

Первоначальная фотодегградация. Воздействие УФ-излучения приводит к инициированию 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 биокомпонента. 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-крахмала. 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 биодегградацию.

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 CO₂, H₂O и других веществ, являющихся питательной средой для микрофлоры почвы. Указанные процессы согласуются с исследованиями в работах многих ученых [1–4].

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.

Список использованной литературы

1. **Биосовместимость** и биодеструкция полиолефинов / К. З. Гумаргалиева [и др.] // Пластические массы. – 2001. – № 9. – С. 39–47.
2. **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 с.
3. **Власов, С.** О саморазлагающейся полимерной упаковке / С. Власов, А. Ольхов, А. Иорданский // Тара и упаковка. – 2008. – № 2. – С. 42–47.

4. **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 с.