

**Багрянцева Е.П.**

кандидат технических наук, доцент,  
доцент кафедры Белорусского  
торгово-экономического университета  
потребительской кооперации  
ger07@mail.ru

**Исследование влияния электретных характеристик упаковочных композиционных пленок на иммобилизацию микроорганизмов и свойства пленок**

В статье исследованы электретные свойства полиэтиленовых пленок, установлены закономерности электризации и релаксации электретного заряда в зависимости от содержания наполнителя. Изучено влияние электретного заряда пленок на иммобилизацию и рост на них колоний почвенных микроорганизмов, выявлен оптимальный диапазон эффективной поверхностной плотности заряда, электрическое поле которого является привлекательным для почвенной микрофлоры.

In the article the electret properties of polyethylene films were investigated, the regularities of electrization and relaxation of the electret charge were determined depending on the filler content. The influence of electret charge films on the immobilization and growth of colonies soil microorganisms was studied, the optimal range of effective superficial charge density was identified whose the electric field is attractive to the soil microflora.

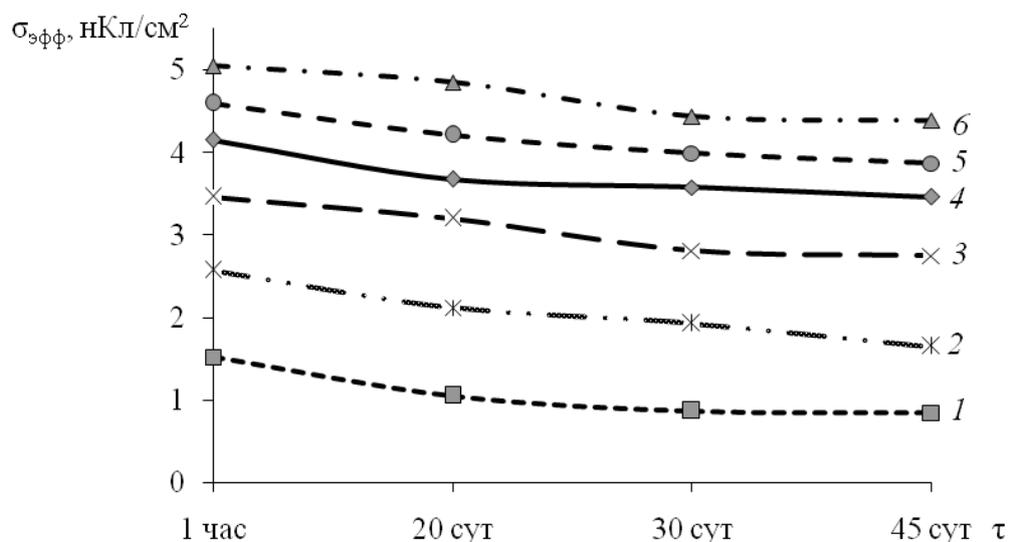
*Ключевые слова:* композиционная пленка, электретный заряд, полиэтилен, крахмал, эффективная поверхностная плотность заряда, электрическое поле, иммобилизация, почвенные микроорганизмы.

*Keywords:* composite film, electret charge, polyethylene, starch, an effective superficial charge density, electric field, immobilization, soil microorganisms.

*Введение.* Производство и рост ассортимента полимерных упаковочных пленок опережают развитие технологий утилизации их отходов. Наиболее распространенным методом ликвидации отходов упаковочных пленок является компостирование, но синтетические полимеры инертны к воздействию факторов природной среды и медленно разлагаются в естественных условиях, поэтому в

мире все большее внимание уделяется биоразлагаемым упаковочным полимерным материалам. Они сохраняют свои потребительские свойства в течение периода эксплуатации, а затем при определенных условиях претерпевают физико-химические и биологические превращения, вследствие чего ускоренно разрушаются, разлагаясь на безвредные для природы компоненты. Основным способом обеспечения биодеструкции отечественных композиционных полимерных пленок считается их высокопроцентное наполнение биополимерами, однако это обычно ведет к усложнению технологии и снижению комплекса эксплуатационных свойств пленок. Можно утверждать, что на этом пути химико-технологические резервы повышения степени биодеструкции исчерпаны. Перспективным представляется решение этой проблемы за счет формирования в пленках электретного состояния. Благодаря накопленному заряду электрет способен создавать в окружающей среде длительно действующее слабое электрическое поле. Известно, что такое поле повышает совместимость ряда полимеров и полимерных композитов с биологическими объектами. Известны единичные работы российских ученых [1], посвященные изучению проявления электретного эффекта в упаковочных материалах и влиянию электрического поля на микроорганизмы с целью продления срока сохранности продуктов. Однако на сегодняшний день упаковка – это область, в которой электреты пока не нашли широкого прикладного применения. Поэтому представляется интересным исследование влияния электретных характеристик упаковочных пленок на их потребительские свойства и иммобилизацию микроорганизмов.

*Исследование влияния электретных характеристик упаковочных пленок на их потребительские свойства.* Электрическую обработку полиэтиленовых пленок с разной концентрацией крахмала ( $Kp$ ) проводили в поле коронного разряда при напряженности электрического поля  $E = 2$  кВ/см (рисунок 1).



1 - без  $C_{кр}$ ;  $C_{кр}$  (мас. %): 2 - 2; 3 - 4; 4 - 6; 5 - 8; 6 - 10

**Рисунок 1 – Зависимость поверхностной плотности заряда ( $\sigma_{эфф}$ ) композиционных пленок от содержания крахмала ( $C_{кр}$ ) и времени хранения ( $\tau$ )**

Экспериментально установлено, что при увеличении концентрации крахмала в пленке значения поверхностной плотности заряда ( $\sigma_{эфф}$ ) увеличиваются, сначала интенсивно, а затем медленно. Этот эффект можно объяснить, исходя из представлений об изучаемом композите как электрете комбинированной природы. Крахмал, содержащийся в полиэтиленовой матрице в качестве наполнителя, имеет полярные кислородсодержащие группы (С-О-Н), что предопределяет его способность к дипольной ориентации в слабых электрических полях. Это связано с тем, что носители заряда, попадая в крахмал, поляризуют и ориентируют близлежащие дипольные фрагменты. Последние являются ловушками инжектированных зарядов, притягивая их и удерживая за счет кулоновских сил. Таким образом, существенное улучшение электретных характеристик композиционных пленок при концентрации крахмала  $C_{кр} \leq 6$  мас. % связано с появлением в них новых энергетических ловушек инжектированных носителей заряда. Основная часть ловушек сосредоточена на границе раздела фаз «полиэтилен-крахмал» (эффект Максвелла-Вагнера). Это связано с различием в электрических проводимостях полиэтилена, крахмала и сформировавшегося вблизи поверхности наполнителя разрыхленного слоя

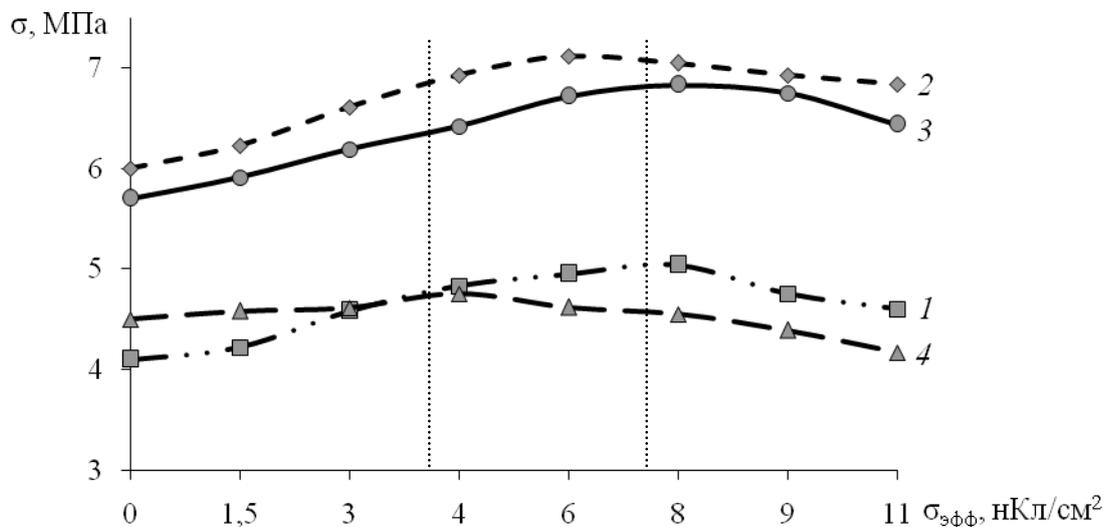
полимера. Это согласуется с теоретическими положениями и результатами, полученными в работах [2, 3].

Однако с увеличением общего числа ловушек увеличивается и число мелких ловушек. Во время электризации сначала именно они заполняются инжектированными носителями заряда. При увеличении их числа требуется гораздо больше времени для их заполнения. Следовательно, при увеличении количества мелких ловушек доля глубоких, содержащих заряд, снижается. Стабильность же короноэлектретов определяется именно наличием носителей заряда в глубоких объемных ловушках. Повышенное содержание инжектированных носителей заряда в поверхностном слое пленки обуславливает неравновесное состояние системы. В частности, увеличивается ее проводимость, что ускоряет релаксацию заряда короноэлектретов. Это ведет к менее интенсивному росту величины поверхностного заряда композиционных пленок при концентрации крахмала  $C_{кр} > 6$  мас. % (рисунок 1). Увеличение плотности ловушек выше оптимального значения снижает электретные характеристики пленок из-за уменьшения доли носителей заряда, попадающих в объемные ловушки. Вероятно, при концентрации крахмала  $C_{кр} = 6$  мас. % в композиционной пленке возникает оптимальное распределение энергетических ловушек, обеспечивающее максимальные значения электретных характеристик.

Таким образом, полярные группы в составе крахмала удерживают инжектированные носители заряда. Высокая величина и стабильность заряда композиционных пленок обусловлена совместным проявлением эффекта Максвелла-Вагнера, инжекционного и дипольно-ориентационного механизмов поляризации.

Исходя из сходства закономерностей изменения электрических и механических свойств полимеров, целесообразно изучить влияние зарядового состояния на прочность композиционных полимерных пленочных материалов [4]. Анализ зависимости деформационно-прочностных характеристик композиционных пленок от зарядового состояния (рисунок 2) показал, что прочность пленок возрастает с увеличением значений  $\sigma_{эфф}$  до  $4 \text{ нКл/см}^2$ , затем

проходит через максимум при  $\sigma_{эфф} = 6$  или  $8 \text{ нКл/см}^2$  (в зависимости от рецептурного состава), после чего происходит ее постепенное снижение.



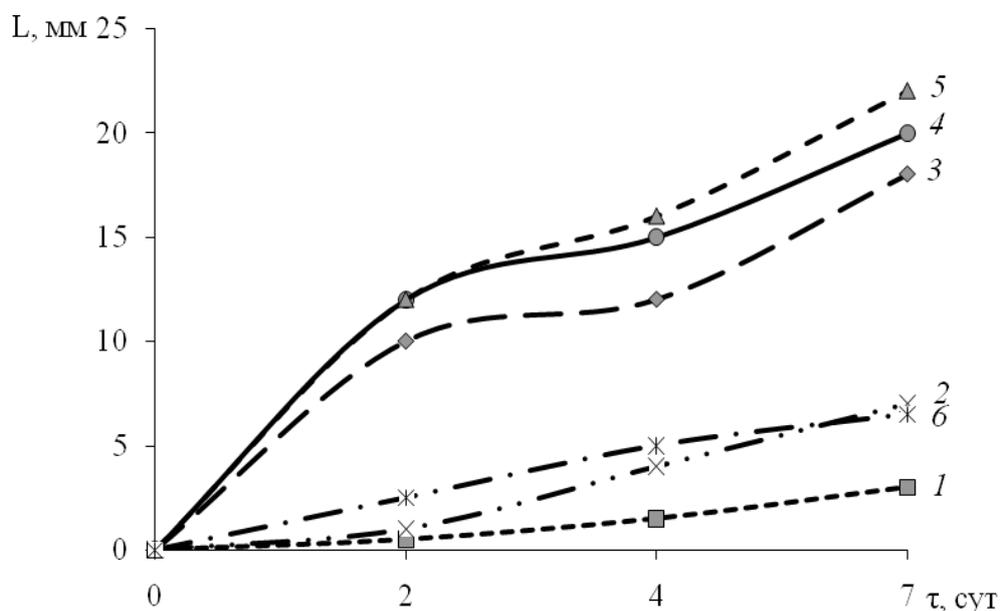
1 - без  $Kp$ ;  $C_{кр}$  (мас. %): 2 - 2; 3 - 6; 4 - 10

**Рисунок 2 – Зависимость механической прочности ( $\sigma$ ) композиционных пленок от содержания крахмала ( $C_{кр}$ ) и плотности заряда ( $\sigma_{эфф}$ )**

Можно предположить, что первоначальный рост прочности пленок вызван увеличением степени упорядоченности межфазных прослоек (переходных слоев между компонентами композита) под действием поля электретенного заряда, а также переходом дипольных фрагментов компонентов композита в результате его электризации в состояние, облегчающее физико-химическое взаимодействие в системе. Снижение прочности пленок при дальнейшем увеличении  $\sigma_{эфф}$ , по-видимому, связано со структурными изменениями, происходящими в объеме композита в поле более мощного электретенного заряда. У малонаполненных пленок с концентрацией крахмала  $C_{кр} \leq 6$  мас. %, увеличение значений  $\sigma_{эфф}$  приводит к росту механической прочности – например, для пленок с концентрацией крахмала  $C_{кр} = 6$  мас. % механическая прочность возросла со значения  $5,7$  МПа при  $\sigma_{эфф} = 0$  до значения  $6,8$  МПа при  $\sigma_{эфф} = 8 \text{ нКл/см}^2$ ,  $\Delta\sigma \approx 20\%$ . Образцы с содержанием крахмала  $C_{кр} > 6$  мас. % характеризуются незначительным ростом прочности в зависимости от заряда. Эти результаты подтверждены исследованиями в работах [1, 4].

*Исследование влияния поляризационного заряда композиционных пленок на*

иммобилизацию микроорганизмов. Для установления влияния электретенного состояния композиционных пленок на иммобилизацию почвенных микроорганизмов проводили микробиологические испытания в чашках Петри, в которые была заселена культура почвенных микроорганизмов и помещены образцы композиционной пленки с различными значениями  $\sigma_{эфф}$ . Эксперимент показал интенсивный рост микроорганизмов-деструкторов макромолекул вокруг образцов с  $\sigma_{эфф} = 4-8$  нКл/см<sup>2</sup> (например, ширина зоны биообрастания пленок с  $\sigma_{эфф} = 6$  нКл/см<sup>2</sup> на 7 сут культивирования составила 20 мм) (рисунок 3).



$\sigma_{эфф}$  (нКл/см<sup>2</sup>): 1 -  $0 \pm 0,5$ ; 2 - 2; 3 - 4; 4 - 6; 5 - 8; 6 - 10

**Рисунок 3 – Зависимость ширины зоны обрастания (L) микроорганизмов в зависимости от поверхностной плотности поляризационного заряда композиционных пленок с концентрацией крахмала  $C_{кр} = 6$  мас. %**

По-видимому, электрическое поле композиционных пленок, создаваемое зарядом с такими параметрами, оптимально соответствует режиму жизнедеятельности почвенной микрофлоры. Это связано с поляризацией клеток микроорганизмов в электрическом поле, что приводит к усилению их адсорбционного взаимодействия с заряженной подложкой и обуславливает быстрое накопление биомассы на электретенных образцах [5]. Указанный диапазон поверхностной плотности заряда соответствует наивысшим показателям адсорбционной иммобилизации микроорганизмов.

Образцы пленок без электретажного заряда, а также содержащие слишком слабый ( $\sigma_{\text{эфф}} < 4 \text{ нКл/см}^2$ ) или излишне сильный ( $\sigma_{\text{эфф}} > 8 \text{ нКл/см}^2$ ) поляризационный заряд, обладают пониженной способностью к биообрастанию (например, ширина зоны биообрастания пленок с  $\sigma_{\text{эфф}} = 10 \text{ нКл/см}^2$  на 7 сут культивирования составила 6,5 мм). По этой причине указанные значения  $\sigma_{\text{эфф}}$  считали находящимися за пределами области оптимальных величин электретажного заряда. Полученные результаты согласуются с исследованиями в работах [6, 7].

Механизмы реакции электрочувствительных рецепторов клеток микроорганизмов на воздействие внешнего электрического поля изучены недостаточно. Согласно классическим представлениям, необходимым условием существования биологической системы «микроорганизмы–полимерная подложка» является обмен энергией. Потребление энергии обеспечивает жизнеспособность микробов, высвобождение энергии происходит, например, при биологическом окислении макромолекул полимерной подложки. Метаболизм клеток предполагает ионные потоки в клетку и из неё, динамические структурные изменения цитоплазмы, плазматической мембраны и другие факторы, определяющие биопотенциал клетки. Клетки микроорганизмов представляют собой конденсированные системы с комплексом связанных носителей заряда. Можно представить, что во внешнем поле изменяются элементарные формы движения ионов, полярных молекул и двойных электрических слоев в микробных клетках. Это обуславливает способность микроорганизмов к ориентационной поляризации под действием электрического поля, которое индуцирует в клетках поляризационные заряды. Имобилизация на полимерной подложке клеток, несущих биоэлектрический потенциал, являющийся важнейшим фактором возбуждения активности микроорганизмов, происходит с большим вкладом *электростатического механизма* адгезии [5].

*Выводы.* Экспериментально показано, что при концентрации крахмала  $C_{\text{кр}} = 6 \text{ мас. \%}$  за счет поляризации Максвелла-Вагнера, инжекционного и дипольно-ориентационного механизмов поляризации в композиционной пленке возникает оптимальное распределение энергетических ловушек, обеспечивающее

максимальные значения электретных характеристик. Обнаружено, что электретное состояние приводит к повышению прочности пленок ( $\Delta\sigma \approx 20\%$ ). Выявлен оптимальный по скорости адсорбционной иммобилизации диапазон эффективной поверхностной плотности заряда  $\sigma_{\text{эфф}} = 4\text{--}8 \text{ нКл/см}^2$ , электрическое поле которого является привлекательным для почвенной микрофлоры.

#### **Список использованных источников:**

1. **Борисова, А. Н.** Электретные композиционные материалы на основе полиэтилена и полистирола для упаковки пищевых продуктов: автореф. ... дис. канд. техн. наук: 05.17.06 / А. Н. Борисова; Казанс. гос. техн. ун-т. – Казань, 2006. – 20 с.
2. **Еремеев, Д. А.** Изучение композиционных короноэлектретов на основе полиэтилена и белой сажи / Д. А. Еремеев, М. В. Галиханов, Р. Я. Дебердеев // Структура и динамика молекулярных систем: сб. ст.; под ред. Р. Ш. Вартапетяна. – Казань, 2003. – Вып. X, Ч. 1. – С. 122 – 125.
3. **Pinchuk, L. S.** Electret-thermal analysis of polymer blends / L. S. Pinchuk [et al.] // Int. polymer Processing. – 2003. – Vol. 18. – N 2. – P. 151 – 155.
4. **Рамазанов, М. А.** Влияние электретного состояния на прочностные свойства композиции на основе полипропилена / М. А. Рамазанов, А. С. Гусейнова // Пластические массы. – 2007. – № 3. – С. 13 – 16.
5. **Биоэлектрический** механизм иммобилизации микроорганизмов на полимерных электретных пленках / Л. С. Пинчук [и др.] // Доклады НАН Беларуси. – 2009. – Т. 53. – № 2. – С. 107 – 110.
6. **Короткий, М. В.** Модифицирование в электрических и магнитных полях волокнистых полимерных носителей биомассы для аэробных биофильтров: автореф. ... дис. канд. техн. наук: 03.00.23; 05.17.06 / М. В. Короткий; Белорус. гос. техн. ун-т. – Мн., 2005. – 22 с.
7. **Пинчук, Л. С.** Иммобилизация дрожжевых клеток *Saccharomyces* на электретных полиэтиленовых пленках / Л. С. Пинчук [и др.] // Биофизика. – 2008. – Т. 53, вып. 4. – С. 652 – 658.