

УДК 620.1:678.073

А.Б. Лаптев<sup>1</sup>, Е.В. Николаев<sup>1</sup>, Е.В. Куршев<sup>1</sup>, Ю.С. Горяшник<sup>1</sup>

## ОСОБЕННОСТИ БИОДЕСТРУКЦИИ ТЕРМОПЛАСТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРОВ В РАЗЛИЧНЫХ КЛИМАТИЧЕСКИХ ЗОНАХ

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-84-91

*Приведены результаты исследования образцов материалов (полиэтилентерефталат, полистирол) в воде Черного моря (г. Геленджик) и минерализованной воде оборотного цикла нефтехимического предприятия (г. Уфа). Установлено, что обрастание и деструкция поверхности в данных средах происходят поэтапно: образование отложений механических примесей и водорослей, полное покрытие поверхности бактериями и отложениями солей кальция (как в морской, так и в оборотной воде), что приводит к насыщению объема образцов полимеров влагой и деструкции поверхности продуктами метаболизма бактерий и вызывает снижение как прочности, так и пластичности образцов полистирола и полиэтилентерефталата.*

**Ключевые слова:** биообрастание, деструкция полимеров, микроорганизмы, минерализованная вода, термопласт на основе полиэфинов.

A.B. Laptev<sup>1</sup>, E.V. Nikolaev<sup>1</sup>, E.V. Kurchev<sup>1</sup>, Yu.S. Goryashnik<sup>1</sup>

## FEATURES OF BIODEGRADATION OF THERMOPLASTICS BASED ON POLYESTERS IN DIFFERENT CLIMATIC ZONES

*Results of research of samples of materials (polyethylene terephthalate, polystyrene) in water of the Black sea (Gelendzhik) and the mineralized water of a circulating cycle of the petrochemical plant (Ufa) are resulted. It was found that the fouling and destruction of the surface in these media occurs in stages: the formation of deposits of mechanical impurities and algae, complete surface coating with bacteria and deposits of calcium salts (both in sea and recycled water), which leads to saturation of the volume of polymer samples with moisture and destruction of the surface by products of bacterial metabolism and causes a decrease in both strength and plasticity of samples of polystyrene and polyethylene terephthalate.*

**Keywords:** bio fouling, degradation of polymers, microorganisms, mineralized water, thermoplastics based on polyesters.

---

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

### Введение

Разрушение покрытий и коррозия, вызванные биологическими факторами, наносят существенный ущерб мировой экономике, который составляет 2–5% годового валового внутреннего продукта развитых стран [1–3]. При этом до 25% потерь можно было бы избежать, если использовать научно обоснованные методы защиты материалов от воздействия агрессивных сред [1]. Биодеструкция различных материалов, по данным работы [4], вызывает от 50 до 80% всех повреждений.

Биодеструкция – процесс разрушения материала под влиянием процессов жизнедеятельности микроорганизмов или изменения состава поверхностной среды под действием продуктов метаболизма. Вопросам биокоррозии и биоповреждения материалов уделяется достаточно много внимания – разработаны основные подходы к борьбе

с биоповреждениями материалов. Установлено, что практически все промышленные полимерные материалы подвержены негативному воздействию микроорганизмов, среди которых такие микроорганизмы, как микроскопические плесневые грибы (микробицеты), а также бактерии, которые наносят наибольший вред.

Микроорганизмы имеют развитый ферментативный аппарат, позволяющий разрушать природные полимерные материалы – например, целлюлозу, и ассимилировать продукты их деструкции. Организмы-деструкторы вызывают повреждения материалов за счет изменения их структурных и функциональных характеристик вплоть до их разрушения [5–10].

Первые сведения о процессах микробной деградации синтетических полимеров начали появляться в 1978 г. – были обнаружены микроорганизмы, способные к биодegradации полиуретана, полиэстера, полиэтилена, полиэтиленгликоля, полистирола, поливинилхлорида, нейлона и др. Полимеры превращались микроорганизмами в олигомерные молекулы с низкой молекулярной массой. На современном этапе развития техники и широкого использования полимерных материалов процессы деструкции микроорганизмами с каждым годом интенсифицируются из-за мутаций и естественного отбора микроорганизмов при эксплуатации станций биологической очистки стоков и закрытых водооборотных систем с незначительным обменом воды [11].

Одним из важнейших направлений исследований биоповреждений является определение видового и численного состава микробиоты, изучение экологических и физиолого-биохимических особенностей деструкторов [12, 13]. Доказано соответствие между категорией поражаемого материала и ферментативными свойствами присутствующих на нем микроорганизмов [14].

Видовое разнообразие биодеструкторов определяется физиологическими и биохимическими особенностями микроорганизмов, т. е. наличием в организме специфических метаболических процессов, позволяющих утилизировать те или иные компоненты поражаемых материалов. Зная составы материала и продуктов его деструкции, используемых микроорганизмами в качестве источника питания, можно определить последовательность биохимических процессов, приводящих к биодеструкции [14–18]. Так, показано [19–21], что менее всего подвержены биодеструкции в органических материалах насыщенные межатомные связи «углерод–углерод», остальные связи в той или иной степени подвержены разрушению [16]. Устойчивость полимерных материалов к биодеструкции в значительной степени зависит от их молекулярной массы. Чем она меньше, тем больше полимерный материал подвержен действию, например, микробицетов. Способность к деструкции зависит также от длины полимерной молекулы, от количества реакционно-активных функциональных групп и от подвижности звеньев полимерной молекулы [22].

Биоповреждение пластиков (как и других материалов) происходит одновременно с их старением под действием внешних физических и химических факторов окружающей среды (ультрафиолет, вода, перепады температур и т. д.) [23]. Оба процесса (биоповреждение и старение) дополняют и усугубляют друг друга [24].

### Материалы и методы

Для определения биостойкости образцов из полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и полистирола специально подготовленные образцы полиэтилентерефталата (П) и полистирола (С) размером 2×10×100 мм помещали в водные среды в разных регионах России (г. Уфа и г. Геленджик). Условия инкубирования образцов отличались температурой и минерализацией воды: в г. Уфе – вода промышленного назначения водоблока завода «Уфаоргсинтез» (У), в г. Геленджике – соленая вода Черного моря (Г). Химический

состав воды приведен в табл. 1. Образцы инкубировали 10, 20–30, 40 и 60 дней, затем на части образцов молекулярно-биологическими методами фиксировали изменение состава микробного сообщества, а другую часть очищали от отложений и проводили определение их прочности и пластичности – максимальной нагрузки и удлинения при разрушении.

*Таблица 1*

Источник воды	Содержание ионов и оксидов, мг/л				Жесткость воды, мг/л	Минерализация воды, г/л	pH
	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>			
Черное море в районе г. Геленджика	250,9	660,9	1331,1	9818,5	65,6	18,6	7,8
Индустриальная вода (г. Уфа)	160,4	56,2	358,0	183,0	8,53	1,3	8,3

В табл. 2 приведен перечень маркировок образцов, испытанных в условиях морской воды (г. Геленджик) и оборотной воды нефтехимического предприятия г. Уфы.

*Таблица 2*

Место и продолжительность экспозиции образцов материалов	Условный номер образца	
	из полиэтилентерефталата	из полистирола
В городе Уфе в течение, сут:		
10	УП1	УС1
20	УП2	УС2
40	УП3	УС3
60	УП4	УС4
В городе Геленджике, в течение, сут:		
10	ГП1	ГС1
30	ГП2	ГС2
40	ГП3	ГС3
60	ГП4	ГС4

Для исследования микроструктуры образцов использовали сканирующий электронный микроскоп TESCAN VEGA 3 XMU Зав. №VG13811480 (Чехия) и систему энергодисперсионного микроанализа ADVANCED AZTEC Energy (включая Inca Energy 350) на базе безазотного энергодисперсионного детектора X-MAX 50 STANDARD (Англия, Oxford Instruments NanoAnalysis).

### **Результаты и обсуждение**

После экспонирования в течение 10, 20–30, 40 и 60 сут образцы снимали, выдерживали в эксикаторе и оценивали внешний вид, механические свойства, часть образцов консервировали в 95%-ном этиловом спирте.

На рис. 1 и 2 приведены результаты механических испытаний образцов. Наиболее информативным показателем механических испытаний оказались значения удлинения образцов после разрыва (рис. 2). Видно, что как в морской, так и в оборотной воде происходит некоторое увеличение пластичности образцов и одновременно прочности после 30 сут экспозиции, а затем происходит снижение обоих показателей. Подобные изменения происходят под воздействием среды по причине действия двух противоположных процессов: увеличение пластичности происходит из-за гидролиза и диффузии

пластифицирующей влаги в объем полимера, а увеличение прочности – за счет образования новых межмолекулярных связей. После 40 сут экспозиции происходит некоторое падение для образцов из полистирола как показателей прочности, так и пластичности – это связано с деструкцией поверхности под действием продуктов жизнедеятельности микроорганизмов (снижение прочности) и с торможением биологическими отложениями проникновения влаги вглубь образца (снижение пластичности). Образцы из ПЭТФ (П) более чувствительны к воздействию влаги и биологическому обрастанию. Из данных рис. 1, а видно, что по мере увеличения длительности экспозиции в оборотной воде сначала происходит резкое падение значений прочности образца ПЭТФ, потом восстановление прочности до значений выше исходных. Это может быть связано с особенностями химической реагентной обработки оборотного цикла – в период 20–40 дней в воду был добавлен гипохлорит натрия, который уничтожил большую часть микроорганизмов, очистил поверхность от отложений и таким образом увеличил диффузию влаги в образец из ПЭТФ и его пластичность. На последнем этапе после 60 сут экспозиции поверхность покрылась сплошным слоем микроорганизмов, которые снизили диффузию влаги и, соответственно, прочность полимера увеличилась.

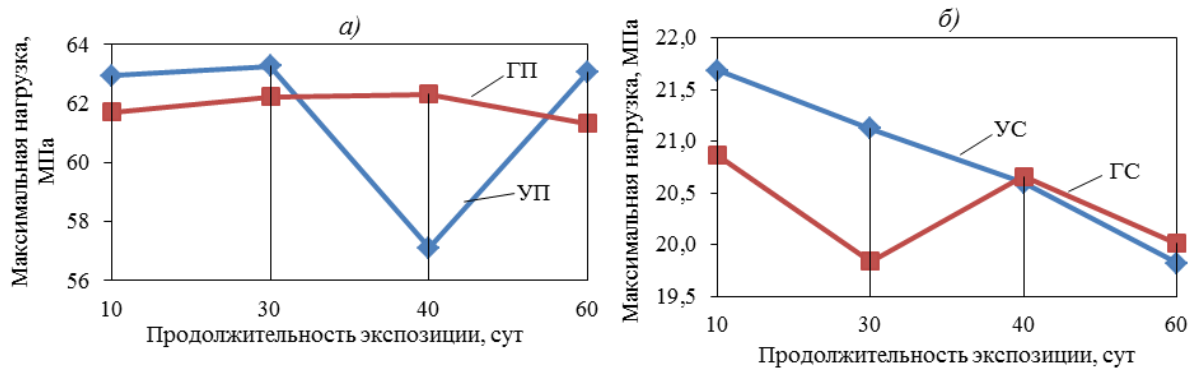


Рис. 1. Максимальная нагрузка на образцах из полиэтилентерефталата (а – П) и полистирола (б – С) при растяжении образца после экспозиции в воде: УП, УС – в оборотной воде; ГП, ГС – в морской воде

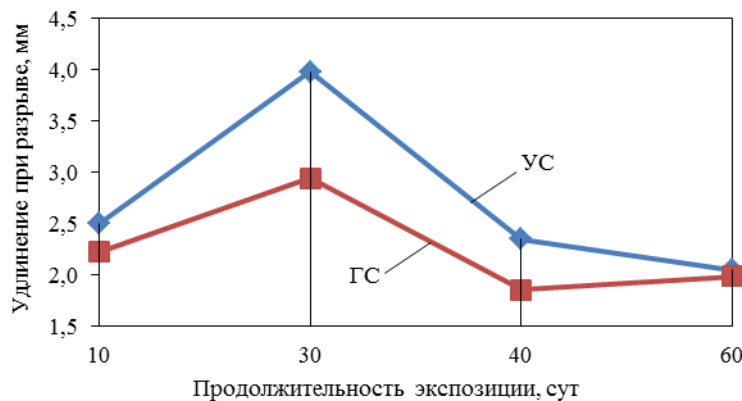


Рис. 2. Значения удлинения образца из полистирола (С) после экспозиции в оборотной (УС) и морской воде (ГС)

Анализ изображений, выполненных с использованием электронного микроскопа (рис. 3), показал, что на первом этапе (10 сут экспонирования) на образце из ПЭТФ происходит прикрепление продуктов коррозии, песка, кальцита, инертных по отношению

к поверхности, и микроводорослей. Особенностью микроводорослей является фото-трофный способ питания и выделение в качестве продукта метаболизма кислорода. Кислород, являясь наиболее реакционноспособным окислителем, приводит к образованию радикалов в полимерной сетке и новых межмолекулярных пространственных связей. На основании дополнительно проведенного рентгеноструктурного микроанализа с определением атомного состава отложений на поверхности установлено, что обрастание на первом этапе происходит путем прикрепления частиц неорганических веществ (песок, глина, известняк и пр.) и микроводорослей.

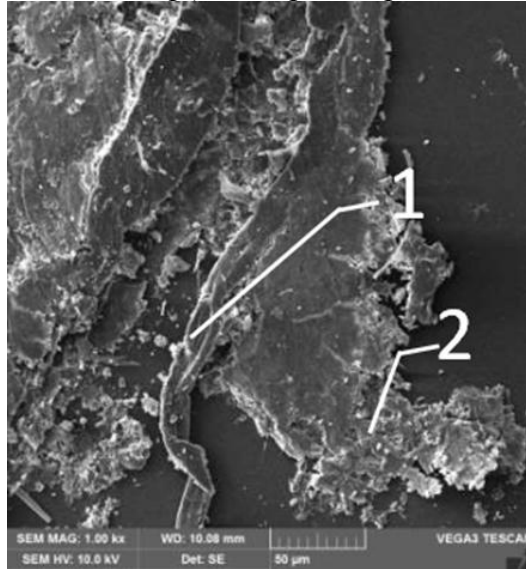


Рис. 3. Внешний вид образца из полиэтилентерефталата после 10 сут экспозиции в оборотной воде:

1 – водоросль; 2 – механические примеси

На рис. 4 приведены фотографии, полученные на образцах из ПЭТФ, с использованием микроскопа. Видны стадии обрастания поверхности образцов в водооборотном цикле нефтехимического предприятия (г. Уфа) – на поверхности оседают частицы мусора и отдельные микроорганизмы, причем преимущественно водоросли (рис. 4, а); поверхность начинает постепенно покрываться пленкой бактерий и отложений карбоната и сульфата кальция (рис. 4, б); данный процесс продолжается и постепенно вся поверхность обросла многослойной пленкой бактерий, отложений карбоната, водорослей и механических примесей (рис. 4, в).

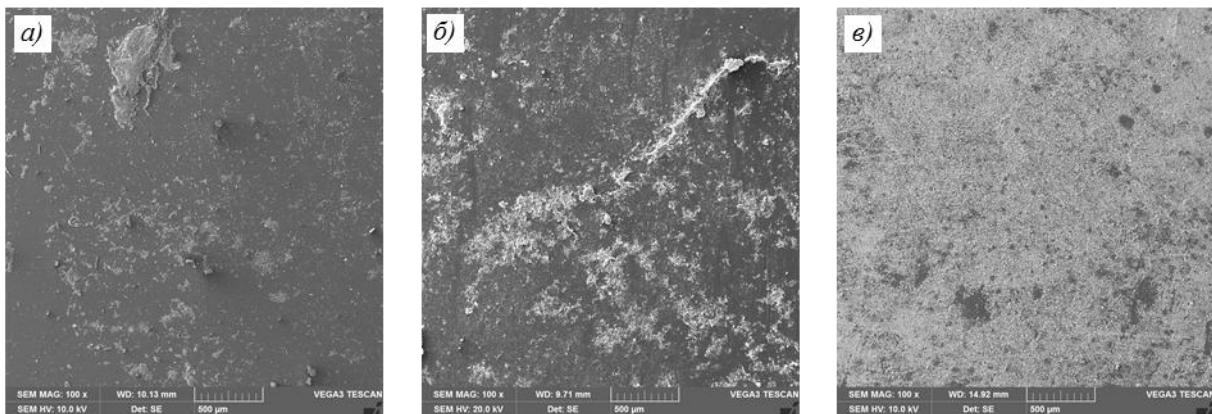


Рис. 4. Биообрастание на образцах из полиэтилентерефталата после выдержки в оборотной воде в течение 10 (а), 40 (б) и 60 сут (в)

Дополнительно проведено исследование изменения рН среды этилового спирта (рис. 5).

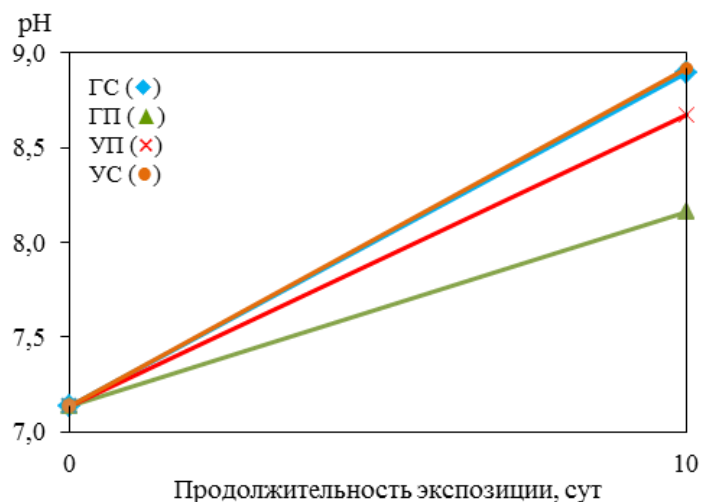


Рис. 5. Изменение рН спирта после помещения в него образцов из материалов с биообрастанием

С учетом особенностей жизнедеятельности микроорганизмов и микроводорослей можно сделать предположение о значительном содержании кислорода на поверхности образца на первом этапе экспонирования. Кислород, как активный окислитель, приводит к реакциям дополнительной сшивки полимеров – как полистирола, так и ПЭТФ, что отражается на прочностных характеристиках полимеров. Приведенные на рис. 1 значения максимальной нагрузки сначала увеличиваются за счет выстраивания дополнительных связей между макромолекулами полимеров и инициирования реакций кислородом при активном фотосинтезе водорослей, затем снижаются вследствие обрастания образцов автотрофными бактериями. Автотрофные бактерии в процессе жизнедеятельности окисляют органические продукты и в качестве продуктов метаболизма образуют органические кислоты, углекислоту и сероводород, которые концентрируются под биопленкой, значительно снижая рН у поверхности. Растворы кислот активно проникают в объем полимера и пластифицируют его, снижая величину максимального напряжения при растяжении образца.

Погружение образцов полимеров с пленками бактерий в такой антисептик, как этиловый спирт, приводит к гибели бактерий и других микроорганизмов, разрушает биопленки и прекращает любые метаболические процессы. Цикличность процесса биообрастания – образование и удаление биопленок с поверхности – приводит к интенсификации процесса разрушения полимера. Под биопленкой образец окисляется продуктами метаболизма бактерий и кислородом водорослей, после удаления биопленки – подщелачивается и гидролизуется. Увеличение рН среды этилового спирта (рис. 5) свидетельствует об интенсивном процессе выделения легколетучего углекислого газа, который удаляется из среды и вызывает повышение концентрации щелочных ионов (натрия, калия) на поверхности образца. Из научно-технической литературы [11, 14, 22] известен факт значительной деструкции поверхности полимеров в щелочных средах. Кроме того, увеличение рН среды приводит к деструкции ПЭТФ, так как его получение происходит поликонденсацией терефталевой кислоты с этиленгликолем при добавлении катализатора – оксида сурьмы и ортофосфорной кислоты, т. е. в кислой среде, а подщелачивание поверхности полимера при гибели или удалении микроорганизмов приводит к интенсивному гидролизу и диффузии влаги.

**Заключения**

Исследование образцов материалов (полистирола и полиэтилентерефталата) на основании результатов определения их прочности и анализа состава отложений на поверхности позволили оценить стадийность процесса биообрастания и биодеструкции через 10, 20, 40 и 60 сут экспонирования.

Установлено, что по мере обрастания поверхности происходит образование отложений механических примесей и водорослей. Затем идет процесс постепенного зарастания поверхности бактериями и отложениями солей кальция до практически полного заполнения поверхности – как в морской, так и в оборотной воде. На первом этапе (через 10 сут экспонирования) под действием водорослей происходит окисление материала образцов и их упрочнение. На втором этапе (после 30–40 сут экспонирования) происходит насыщение образцов полимера влагой и деструкция поверхности продуктами метаболизма бактерий, что приводит к снижению как прочности, так и пластичности образцов полистирола и полиэтилентерефталата.

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований – Договор №18-29-05033/18 на выполнение гранта «Физическое и химическое воздействие организмов биодеструкторов на полиэфирные материалы в различных климатических зонах».*

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Koch G.H., Brongers M.P.H., Thompson N.G. et al. Corrosion costs and preventive strategies in the United States. Washington D.C.: FHWA, 2001. P. 1–36.
3. Каблов Е.Н., Старцев О.В. Фундаментальные и прикладные исследования коррозии и старения материалов в климатических условиях (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2015. №4 (37). С. 38–52. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-4-38-52.
4. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М. Обзор зарубежного опыта исследований коррозии и средств защиты от коррозии // Авиационные материалы и технологии. 2015. №2 (35). С. 76–87. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-76-87.
5. Полякова А.В., Кривушина А.А., Горяшник Ю.С., Яковенко Т.В. Испытания на микробиологическую стойкость в условиях теплого и влажного климата // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. №7. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 28.03.2019).
6. Nica D., Davis J.L., Kirby L. et al. Isolation and characterization of microorganisms involved in the biodeterioration of concrete in sewers // International Biodeterioration and Biodegradation. 2000. Vol. 46. No. 1. 61–68.
7. Roberts D.J., Nica D., Davis J.L., Zuo G. Quantifying microbially induced deterioration of concrete: initial studies // International Biodeterioration and Biodegradation. 2002. Vol. 49. No. 4. P. 227–234.
8. Гусев М.В., Минеева Л.А. Микробиология. М.: Академия, 2008. 462 с.
9. Dickinson W.H., Lewandowski Z. Manganese biofouling and the corrosion behavior of stainless steel // Biofouling. 1996. Vol. 10 (1–3). P. 79–93.
10. Dzierzewicz Z., Cwalina B., Chodurek E., Wilczok T. The relationship between microbial metabolic activity and biocorrosion of carbon steel // Results Microbiol. 1997. No. 148. P. 785–793.
11. Заварзин Г.А., Колотилова Н.Н. Введение в природоведческую микробиологию. М.: Книжный дом «Университет», 2001. 256 с.

12. Няникова Г.Г., Виноградов Е.Я. *Vacillus mucilagenosus* перспективы использования. СПб.: НИИХ СПбГУ, 2000. 120 с.
13. Карвайко Г.И. Микробная деструкция минеральных материалов // Труды Института микробиологии им. С.Н. Виноградского. 2004. Вып. XII. С. 172–195.
14. Saiz-Jimenez C. Biodeterioration and Biodegradation: the Role of Microorganisms in the Removal of Pollutants Deposited on Historic Buildings // *International Biodeterioration and Biodegradation*. 1997. Vol. 40. No. 2–4. P. 225–232.
15. Warscheid T. Integrated concepts for the protection of cultural artifacts against biodeterioration // *Of Microbes and Art: The Role of Microbial Communities in the Degradation and Protection of Cultural Heritage*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2000. P. 185–202.
16. Warscheid T. Biodeterioration of stones: analysis, quantification and evaluation // *Proceedings of the 10th International Biodeterioration and Biodegradation Symposium, Dechema-Monograph No. 133*. Frankfurt: Dechema, 1996. P. 115–120.
17. Silverman M.P. Biological and organic chemical decomposition of silicates // *Studies in Environmental Science*. 1979. Vol. 3. P. 445–465.
18. Berthelin J. Microbial weathering processes // *Microbial Geochemistry*. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1983. P. 223–262.
19. Braams J. Ecological studies on the fungal microflora inhabiting historical sandstone monuments: thesis, PhD. Oldenburg, 1992. 104 p.
20. Walsh J.H. Ecological considerations of biodeterioration // *International Biodeterioration and Biodegradation*. 2001. Vol. 48. No. 1. P. 16–25.
21. Лаптев А.Б., Николаев Е.В., Колпачков Е.Д. Термодинамические характеристики старения полимерных композиционных материалов в условиях реальной эксплуатации // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. №3 (52). С. 80–88. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-80-88.
22. Лаптев А.Б., Луценко А.Н., Курс М.Г., Бухарев Г.М. Опыт исследований биокоррозии металлов // *Практика противокоррозионной защиты*. 2016. №2 (80). С. 36–57.
23. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // *Крылья Родины*. 2016. №5. С. 8–18.
24. Лаптев А.Б., Перов Н.С., Бухарев Г.М., Кривушина А.А. Коррозия металлов и сплавов в воде Черного моря в присутствии организмов биодеструкторов // *Коррозия: материалы, защита*. 2017. №10. С. 32–36.