

УДК 633.1:678

# БИОДЕГРАДИРУЕМЫЕ ПОЛИМЕРЫ КАК МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВЫСЕВА СЕМЯН ЗЕРНОВЫХ КУЛЬТУР

**ШИБРЯЕВА Л.С.<sup>1,2</sup>, ТЕРТЫШНАЯ Ю.В.<sup>1,2</sup>, ПАЛЬМИНА Д.Д.<sup>3</sup>, ЛЕВИНА Н.С.<sup>1</sup>,**  
 ДОКТ. ХИМ. НАУК, КАНД. ХИМ. НАУК, СТ. НАУЧ. СОТР.

<sup>1</sup>Всероссийский институт механизации сельского хозяйства, 1-й Институтский проезд, 5, Москва, 109428, Российская Федерация, e-mail: levina\_vim@mail.ru

<sup>2</sup>Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля, ул. Косыгина, 4, Москва, 119334, Российская Федерация,

<sup>3</sup>Московский государственный университет тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова, пр. Вернадского, 86, Москва, 119571, Российская Федерация

*Повышение эффективности зернового производства, решение проблем продовольственной безопасности требуют поиска и освоения инновационных технологий на всех этапах. Показали, что один из способов получения экологически чистой продукции – высев семян на располагаемый в почве носитель, в качестве которого предложили нетканый материал из экоразлагаемого биodeградируемого полимера. Определили влияние биodeградируемых полимерных материалов на посевные свойства семян зерновых культур, обеспечивающих реализацию их потенциальной продуктивности. Методом электроформования с использованием хлороформа и дихлорэтана получили нетканый материал из поли-3-гидроксибутирата (ПГБ) и композиции из указанного полимера и синтетического нитрильного каучука (ПГБ-СКН). Исследовали влияние полимерного материала на энергию прорастания и всхожесть семян пшеницы. Рассчитали индекс прорастания, определили теплофизические параметры полимерного носителя. Установили, что основной фактор, влияющий на прорастание семян, – это структура нетканого материала. Выявили, что от морфологических особенностей полимерного материала зависят диффузия воды, ее подвод к семенам и их всхожесть. Определили влияние структуры полимера-носителя на скорость развития корневой системы, от которой, в свою очередь, зависит интенсивность разрушения полимера. Наилучшие показатели энергии прорастания и всхожести семян соответствуют наибольшему значению падения теплоты плавления ПГБ в смеси ПГБ-СКН. Причем среди исследуемых образцов ПГБ-СКН наиболее эффективен материал, полученный из смеси растворителей. Это объясняется особенностью его структуры, благоприятной для проращивания семени.*

**Ключевые слова:** биodeградируемые полимеры, нетканый материал, семена пшеницы, всхожесть, индекс прорастания.

**П**оиск инновационных технологий стал одной из актуальных задач, стоящих перед современным сельскохозяйственным производством зерновых и овощных культур [1-5]. Эти технологии направлены на повышение урожайности культур, использование нетрадиционных методов их выращивания, хранения, на получение экологически чистой продукции [6]. Один из способов получения экологически чистой продукции – высев семян на располагаемый в почве носитель, в качестве которого рассматривается нетканый материал из экоразлагаемого биodeградируемого полимера [7]. Назначение материала-носителя сводится к обеспечению экологически чистых условий проращивания семян, их защиты от воздействия

патогенных систем, созданию микроклимата, благоприятного для прорастания и последующего развития растений.

Для оптимизации продукционного процесса на стадии прорастания, роста и развития зерновых культур необходимы соответствующие высокие скорости диффузии воды, кислорода и минеральных веществ к корневой системе растений, что может быть обеспечено с помощью полимерного материала. Одним из основных условий, предъявляемых к материалу-носителю семян, считается высокая скорость распада полимера на вещества, не токсичные для растений и окружающей среды, способные улетучиваться, не загрязняя почву. Материал должен разрушиться в про-

цессе вегетации растений.

Для носителя семян необходимо разработать состав, структуру и свойства материала таким образом, чтобы получить взаимное усиление процессов деструкции, достигнуть синергетического эффекта от разных факторов разрушения, включая энергию прорастания семян, напряжений, возникающих от воздействия воды, кислородной среды, локальной температуры. Для обеспечения всхожести семян, роста и развития растений необходимо смоделировать структуру биодеградируемого полимера таким образом, чтобы она под-

держивала высокую скорость направленных диффузионных потоков воды, минеральных веществ и кислорода [8]. При этом химический состав полимерного материала должен способствовать росту растения и ингибировать развитие вирусных и бактериальных сред.

**Цель исследования** – изучение влияния биодеградируемых полимерных материалов на посевные свойства семян зерновых культур.

**Материалы и методы.** Нетканый материал из поли-3-гидроксibuтирата (ПГБ) и композиции из ПГБ и синтетического нитрильного каучука (СКН) был получен методом электроформования с использованием растворителей – хлороформа и дихлорэтана.

Семена пшеницы (сорт Московская 56) проращивали в чашках Петри по 50 шт.: на фильтровальной бумаге (контроль); на нетканом материале с подложкой из фильтровальной бумаги (ф/б) и без нее (без ф/б). Семена проращивали при температуре 20-22°C с поддержанием постоянного уровня влажности. При этом ежедневно в течение 7 суток определяли количество проросших семян [9]. Индекс прорастания  $GI$  рассчитывали по формуле:

$$GI = (7n_1 + 6n_2 + 5n_3 + 4n_4 + 3n_5 + 2n_6 + 1n_7) / mk,$$

где  $n_1, \dots, n_7$  – количество семян, проросших в каждые из 7 суток,

$m$  – количество суток,

$k$  – исходное количество семян [5].

Теплофизические параметры полимерного нетканого материала были получены на дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК) ДСМ-10М (Россия). Калибровка прибора осуществлялась по индию (температура плавления 156,6°C). Навеска образцов составляла 8-10 мг, скорость сканирования образцов – 8 град./мин.

**Результаты и обсуждение.** Наиболее полно тре-

Таблица 1  
ТЕПЛОТА ПЛАВЛЕНИЯ НЕТКАНЫХ МАТЕРИАЛОВ, Дж/г

Состав материала	Растворитель	Исходные образцы		Образцы после прорастания в них семян	
		$\Delta H_1$	$\Delta H_2$	полимер без подложки $\Delta H_1$	полимер с фильтровальной бумагой $\Delta H_1$
ПГБ	хлороформ	61,3	63,5	33,9-34,1	6,6-14,2
ПГБ	хлороформ+ дихлорэтан	65,2	69,8	48,4-59,7	34,4-31,7
ПГБ-СКН	хлороформ	44,0	35,4	27,3-28,6	31,6-38,1
ПГБ-СКН	хлороформ+ дихлорэтан	42,9	28,9	5,1-19,0	9,9-12,3

*Примечание:*  $\Delta H_1, \Delta H_2$  – теплота первичного и вторичного плавления. Ошибка в определении теплоты плавления составляет 3-5%

бования, предъявляемые к материалу-носителю, могут быть удовлетворены при использовании биодеградируемого природного полимера, например ПГБ. Он подвержен деструкции под действием ферментов, воды, термического, термоокислительного процесса и УФ-излучения [10-12]. Напряжения, возникающие в полимерных цепях ПГБ под действием механических сил, не только вызывают распад связей, но и радикально инициируют цепные процессы окисления [10]. Данный полимер широко применяют в медицине и медицинской технике в качестве капсул для лекарств, шовного материала, а также в упаковочной промышленности и сельском хозяйстве [13]. ПГБ распадается на углекислый газ и воду.

Чтобы создать структуру, обеспечивающую доступ воды и минеральных веществ к корням растений, ПГБ применяли в виде нетканого материала. Этот материал получали с помощью технологии электроформования волокон из раствора органических растворителей с последующим удалением последних. С целью определения роли структурных параметров для носителей семян были исследованы образцы, полученные из разных растворителей и различающиеся по морфологическому строению.

Кроме того, были изучены образцы нетканых материалов из смесей ПГБ-СКН. Использование смесей позволило несколько снизить стоимость материала.

В качестве характеристики структурных показателей полимерных образцов с помощью ДСК были изучены их теплофизические параметры. Полученные результаты не выявили различий в структуре кристаллитов в ПГБ и в смеси ПГБ-СКН. Однако в смесях увеличена ширина пика плавления ПГБ при его сдвиге в низкотемпературную область. Это указывает на расширение фракционного состава кристаллитов. Теплота плавления образцов

ПГБ, полученных из разных растворителей, представлена в *таблице 1*.

Снижение теплоты плавления наблюдается в смесях ПГБ–СКН. Уменьшение величины теплоты вторичного плавления у образцов смесей ПГБ–СКН можно объяснить наличием межмолекулярных взаимодействий компонентов, проявляющихся после переплавки образца из-за замедления скорости кристаллизации [14].

Анализ данных демонстрирует влияние процесса прорастания семян на полимерную матрицу, которая разрушается под действием корневой системы. Об этом свидетельствует уменьшение теплоты плавления ПГБ. Различий всхожести семян при использовании материала из ПГБ и ПГБ–СКН не наблюдалось (*рисунок*).

Динамика прорастания семян, а также значения индекса прорастания семян *GI* для контрольного образца и образцов, располагаемых на пленках-носителях, приведены в *таблице 2*.



*Рис. Корневая система и зеленая масса проросшей пшеницы на материале из ПГБ (слева) и ПГБ–СКН (справа)*

*GI* контрольного образца. Причем имеется явное различие количественных параметров: с одной стороны между образцами ПГБ и смесью ПГБ–СКН; с другой – ПГБ разной структуры. Этот факт подтверждается данными *таблицы 1*, показывающими, что уменьшение теплоты плавления полимерного материала-носителя влияет на всхожесть семян. Максимальные значения энергии прорастания и всхожести семян соответствуют наибольшему падению  $\Delta H$  плавления ПГБ в смеси ПГБ–СКН. Причем среди исследуемых образцов ПГБ–СКН лучший эффект наблюдается у материала, полученного из смеси растворителей. Это объясняется особенностью его структуры, которая благоприятствует прорастанию семян.

### Выводы

1. Основным фактором, оказывающим влияние на прорастание семян, рост и развитие проростков на полимерном носителе, является структура нетканого материала.

2. Морфологические особенности полимерного материала определяют диффузию воды, ее подвод к семенам и оказывают влияние на их всхожесть.

3. Структура полимера-носителя влияет как на скорость развития корневой системы, так и на интенсивность разрушения полимера.

Состав материала	Растворитель	Число проросших семян, шт./сут.					Индекс прорастания
		1	2	3	4	7	
Контроль (ф/б)	-	0	7	40	43	43	0,53
ПГБ: без ф/б с ф/б	хлороформ	0	5	47	47	47	0,58
		0	7	48	49	49	0,61
ПГБ: без ф/б с ф/б	хлороформ+ дихлорэтан	0	6	47	48	49	0,62
		0	6	47	48	48	0,67
ПГБ–СКН без ф/б с ф/б	хлороформ	0	47	47	49	49	0,78
		2	46	47	47	47	0,76
ПГБ–СКН без ф/б с ф/б	хлороформ+ дихлорэтан	0	5	50	50	50	0,82
		3	46	46	47	47	0,77

Примечание: к числу проросших на первые-вторые сутки семян отнесены семена с появившимися корешками различного размера (в том числе и менее длины семян)

Данные *таблицы 2* показывают, что полимерный носитель оказывает значительное влияние на параметры всхожести семян. Во всех случаях *GI* семян пшеницы, посеянных на носителе, превышает

Авторы выражают благодарность Филатову Ю.Н. и Смольской М.Н., сотрудникам МИТХТ им. Ломоносова М.В. за помощь в приготовлении полимерных образцов.

### Литература

1. Измайлов А.Ю., Лобачевский Я.П., Сизов О.А. Перспективные пути применения энерго- и экологически эффективных машинных технологий и технических средств // *Сельскохозяйственные машины и технологии*. – 2013. – № 4. – С. 8-11.

2. Измайлов А.Ю., Лобачевский Я.П. Информационные технологии в системе точного земледелия // *Модернизация сельскохозяйственного производства на базе инновационных машинных технологий и автоматизированных систем: Сб. докл. Междунар. науч.-техн. конф. Ч.1.* – М.: ВИМ, 2012. – С. 31-44.

3. Измайлов А.Ю., Лобачевский Я.П. *Управление*

ние и информационное обеспечение инновационными технологическими процессами в растениеводстве // Автоматизация и информационное обеспечение производственных процессов в сельском хозяйстве: Сб. докл. Междунар. науч.-практ. конф. Ч.1. – М.: ВИМ, 2010. – С. 47-58.

4. Лачуга Ю.Ф., Измайлов А.Ю., Зюлин А.Н. Разработка и внедрение высокоэффективных, ресурсо- и энергосберегающих технологий и технических средств послеуборочной обработки зерна и подготовки семян // Сельскохозяйственные машины и технологии. – 2009. – № 1. – С. 2-9.

5. Егоров В.Г., Измайлов А.Ю., Леонова Е.В., Личман Г.И. Внедрение точного земледелия в зерновом хозяйстве Центрального Нечерноземья // Сельскохозяйственные машины и технологии. – 2014. – № 3. – С. 15-18.

6. Пугачёв П.М., Левина Н.С., Шалаева Л.А. Совершенствование технологии отжима рапсового масла методом холодного прессования // Сельскохозяйственные машины и технологии. – 2011. – № 6. – С. 17-20.

7. Подзорова М.В., Тертышная Ю.В., Попов А.А. Экологически безопасные пленки на основе поли-3-гидроксибутирата и полилактида // Химическая физика. – 2014. – Т. 33. – № 9. – С. 57-62.

8. Biddulph T.B., Plummer J.A., Setter T.L, Mares D.J. Seasonal conditions influence dormancy and

preharvest sprouting to lernance of wheat (*Triticum aestivum* L) in the field // *Field.Crops Res.* – 2008. – V.1 07. – P. 116-128.

9. ГОСТ 12038-84. Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения всхожести. Введен 01.07.86. – М.: Стандартинформ. 2011. – 30 с.

10. Tertyshnaya Yu.V., Shibryaeva L.S Degradation of poly(3-hydroxybutyrate) and its blends during treatment with UV light and water // *Polym Sci. – Ser. B.* – 2013. – V. 55. № 3-4. – P. 164.

11. Тертышная Ю.В., Шибряева Л.С. Попов А.А. Термоокислительная деструкция смесей на основе поли-3-гидроксибутирата. Особенности процесса // *Химическая физика* – 2012. – Т. 31. – № 1. – С. 43.

12. Tertyshnaya Yu.V., Shibryaeva L.S., Popov A.A. Thermooxidative degradation of blends based on poly(3-hydroxybutyrate). Specifics of the process. // *Russian Journal of Physical Chemistry.* – 2012. – V. 6. – No. 1. – P. 38 – 41.

13. Подзорова М.В., Тертышная Ю.В. Перспективы применения полимерных материалов в сельском хозяйстве // *Сельскохозяйственные машины и технологии.* – 2014. – № 5. – С. 31-34.

14. Тертышная Ю.В. Закономерности термоокисления смесей на основе поли-3-оксибутирата. Структурные эффекты: Дисс. канд. хим. наук. – М.: ИБХФ РАН, 2004. – 122 с.

## BIODEGRADED POLYMERS AS MATERIALS FOR SOWING OF GRAIN CROPS SEEDS

L.S. Shibryaeva<sup>1,2</sup>, Yu.V. Tertyshnaya<sup>1,2</sup>, D.D. Pal'mina<sup>3</sup>, N.S. Levina<sup>1</sup>

<sup>1</sup>All-Russia Research Institute of Mechanization for Agriculture, 1st Institutskiy proezd, Moscow, 109428, Russian Federation, e-mail: levina\_vim@mail.ru

<sup>2</sup>Institute of biochemical physics named after N.M. Emanuel', Kosygin St., 4, Moscow, 119334, Russian Federation

<sup>3</sup>Moscow State University of Fine Industrial Chemistry named after M.V. Lomonosov, Vernadskiy av., 86, Moscow, 119571, Russian Federation

*Increase of efficiency of grain production, solution of problems of food security demand search and development of innovative technologies at all stages. One of ways of environmentally friendly production is sowing of seeds on an excipient located in the soil, for example, nonwoven fabric made of eco- decomposable decomposed biodegraded polymer. Biodegraded polymeric materials influence on sowing properties of grain crops seeds and provide realization of their potential productivity. The authors used an electroforming method with chloroform and a dichloroethane application to receive nonwoven fabric from poly-3-hydroxybutyrate (PHB) and its compositions together with synthetic nitrile rubber (PHB-SNR). Polymeric material influences on energy of germination and viability of wheat seeds. Germination index is calculated, heat physical parameters are determined for the polymeric excipient. The major factor influencing seeds germination is a structure of nonwoven fabric. Water diffusion, its supply to seeds and their viability depend on morphological features of polymeric material. Polymer excipient structure influence on speed of development of root system on which, in turn, intensity of destruction of polymer depends. The best indicators of energy of germination and viability of seeds correspond to the greatest value of decrease of melting heat of PHB in mix PHB-SNR. In addition, among the studied samples of PHB-SNR the material received from blend of solvents is most effective. The cause is in feature of its structure favorable for a seed germination.*

**Keywords:** Biodegraded polymers; Nonwoven fabric; Wheat seeds; Viability; Germination index.

## References

1. Izmaylov A. Yu., Lobachevskiy Ya. P., Sizov O. A. Perspektivnye puti primeneniya energo- i ekologicheskikh effektivnykh mashinnykh tekhnologiy i tekhnicheskikh sredstv [Long-term ways of use of energy and environmentally efficient machine technologies and techniques], *Sel'skokhozyaystvennyye mashiny i tekhnologii*. 2013. No. 4. pp. 8-12 (Russian).
2. Izmaylov A. Yu., Lobachevskiy Ya. P. Informatsionnyye tekhnologii v sisteme tochnogo zemledeliya [Information technologies in system of precision agriculture]. *Modernizatsiya sel'skokhozyaystvennogo proizvodstva na baze innovatsionnykh mashinnykh tekhnologiy i avtomatizirovannykh sistem: Sb. dokl. Mezhdunar. nauch.-tekhn. konf. Ch.1. Moscow: VIM, 2012. pp. 31-44 (Russian).*
3. Upravlenie i informatsionnoye obespechenie innovatsionnyimi tekhnologicheskimi protsessami v rastenievodstve [Management and information support of innovative technological processes in plant industry]. *Avtomatizatsiya i informatsionnoye obespechenie proizvodstvennykh protsessov v sel'skom khozyaystve: Sb. dokl. Mezhdunar. nauch.-tekhn. konf. Ch. 1. Moscow: VIM, 2010. pp. 47-58 (Russian).*
4. Lachuga Yu. F., Izmaylov A. Yu., Zyulin A. N. Razrabotka i vnedrenie vysokoeffektivnykh, resurso- i energosberegayushchikh tekhnologiy i tekhnicheskikh sredstv posleuborochnoy obrabotki zerna i podgotovki semyan [Development and adoption of highly effective, resource-and energy saving technologies and technical means for postharvest processing of grain and treatment of seeds]. *Sel'skokhozyaystvennyye mashiny i tekhnologii*. 2009. No. 1. pp. 2-9 (Russian).
5. Egorov V. G., Izmaylov A. Yu., Leonova E. V., Lichman G. N. Vnedrenie tochnogo zemledeliya v zernovom khozyaystve Tsentral'nogo Nechernozem'ya [Precision farming introduction in grain production of the Central non-Black Earth Region]. *Sel'skokhozyaystvennyye mashiny i tekhnologii*. 2014. No. 3. pp. 15-20 (Russian).
6. Pugachev P. M., Levina N. S., Shalaeva L. A. Sovershenstvovanie tekhnologii otzhima rapsovogo masla metodom kholodnogo pressovaniya [Improvement of technology of rape oil extraction by method of cold pressing]. *Sel'skokhozyaystvennyye mashiny i tekhnologii*. 2011. No. 6. pp. 17-20 (Russian).
7. Podzorova M. V., Tertyshnaya Yu. V., Popov A. A. Ekologicheskii bezopasnyye plenki na osnove poli-3-gidroksibutirata i polilaktida [Environmentally safe membranes on the basis of poly-3-hydroxybutyrate and polylactide]. *Khimicheskaya fizika*. 2014. V. 33. No. 9. pp. 57-62 (Russian).
8. Biddulph T. B., Plummer J. A., Setter T. L., Mares D. J. Seasonal conditions influence dormancy and preharvest sprouting to lernance of wheat (*Triticum aestivum* L) in the field. *Field Crops Res.* 2008. V. 107. P. 116-128.
9. GOST 12038-84. Semena sel'skokhozyaystvennykh kul'tur. Metody opredeleniya vskhozhesti [Seeds of crops. Methods of determination of germination]. Vveden 01.07.86. Moscow: Standartinform. 2011. 30 pp. (Russian).
10. Tertyshnaya Yu. V., Shibryaeva L. S. Degaradation of poly(3-hydroxybutyrate) and its blends during treatment with UV light and water. *Polym Sci. Ser. B.* 2013. V. 55. No. 3-4. P. 164.
11. Tertyshnaya Yu. V., Shibryaeva L. S., Popov A. A. Termookislitel'naya destruktsiya smesey na osnove poli-3-gidroksibutirata. Osobennosti protsessa [Thermooxidizing destruction of blends based on poly-3-hydroxybutyrate. Features of process]. *Khimicheskaya fizika* 2012. V. 31. No. 1. pp. 43 (Russian).
12. Tertyshnaya Yu. V., Shibryaeva L. S., Popov A. A. Thermooxidative degradation of blends based on poly(3-hydroxybutyrate). Specifics of the process. // *Russian Journal of Physical Chemistry*. 2012. V. 6. No. 1. P. 38-41.
13. Podzorova M. V., Tertyshnaya Yu. V. Perspektivy primeneniya polimernykh materialov v sel'skom khozyaystve [Prospects for application of polymeric materials for agroculture]. *Sel'skokhozyaystvennyye mashiny i tekhnologii*. 2014. No. 5. pp. 31-34 (Russian).
14. Tertyshnaya Yu. V. Zakonomernosti termookislitel'niya smesey na osnove poli-3-oksibutirata. Strukturnyye efekty [Regularities of thermooxidation of blends based on poly-3-hydroxybutyrate. Structural effects]: Diss. kand. khim. nauk. Moscow: IBKhF RAN, 2004. 122 pp. (Russian).

