

УДК 631, 678

ИННОВАЦИОННЫЕ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

ШИБРЯЕВА Л.С.^{1,2},
докт. хим. наук

ПОДЗОРОВА М.В.^{1,3},
аспирант,

ТЕРТЫШНАЯ Ю.В.^{1,2},
канд. хим. наук

¹Всероссийский научно-исследовательский институт механизации сельского хозяйства, 1-й Институтский проезд, 5, Москва, 109428, Российская Федерация

²Институт биохимической физики имени Н.М. Эмануэля, ул. Косыгина, 4, Москва, 119334, Российская Федерация

³Российский экономический университет имени Г.В. Плеханова, Стремянный переулок, 36, Москва, 117997, Российская Федерация, mariapdz@mail.ru

Разработка биodeградируемых, экоразрушающихся материалов с целью их использования в инновационной технологии посадки семян зерновых культур в ленту – важная и актуальная задача полимерной химии. Она сводится к обеспечению программируемой деструкции материала под воздействием природных факторов с учетом биохимических процессов, протекающих в ходе развития растения. На сегодняшний день в литературе отсутствуют данные, посвященные полимерным материалам, способным, контактируя с корневой системой растений непосредственно в почве, управлять их биохимическими процессами. Разработали композиции на основе синтетического полимера – полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) и биоразлагаемого полимера – полилактида (ПЛА). Определили теплофизические параметры экзотермических и выявили закономерности их изменения под действием ультрафиолетового излучения. Установили, что фотоокисление приводит к растрескиванию образцов с повышенным содержанием ПЛА. Обнаружили значительное снижение температуры плавления ПЛА со 165 до 152 градусов Цельсия (в некоторых композициях до 137 градусов) и степени кристалличности – в среднем на 20 процентов. При этом самое значительное снижение кристалличности (около 30 процентов) отмечается в композиции с соотношением компонентов 50:50 массовых процентов. Определили влияние состава композиции на скорость деструктивного воздействия влаги и ультрафиолета. Отметили, что большая скорость этих процессов характерна для композиций, содержащих от 30 до 60 массовых процентов ПЛА. Показали, что биоразложению в почве быстрее будут подвергаться образцы с содержанием ПЛА больше 30 массовых процентов. Наибольшая потеря массы отмечается у композиции 50:50 – 18 процентов. Для остальных образцов относительная потеря массы составляет 5-10 процентов. Тест на биоразрушение продемонстрировал значительное изменение свойств полимерных образцов ПЛА-ПЭНП в зависимости от состава смеси. Это значит, что можно подобрать такое соотношение компонентов, при котором свойства материала соответствовали бы требованиям, предъявляемым к пленкам сельхозназначения.

Ключевые слова: экоразлагаемые полимерные композиции, биodeградируемые полимеры, полимерные материалы сельскохозяйственного назначения, полимерные пленки, полилактид, полиэтилен низкой плотности.

Инновационные технологии выращивания культурных растений лежат в основе создания рационального сельского хозяйства, ресурсосберегающей системы растениеводства в целях улучшения естественных биологических процессов, происходящих в почве и на ее поверхности, и основывается на принципах минимального механического повреждения почвы, сохранения ее постоянного органического покрытия. На сегодняшний день для выращивания растений в аграрном секторе в промышленном масштабе широко при-

меняют мульчирование, заключающееся в покрытии поверхности почвы вокруг растений соломой, торфом, навозом, опилками, бумагой, песком и многими другими материалами. В настоящее время для мульчирования почвы используют пленочные полиэтиленовые и полипропиленовые нетканые композиционные материалы. При этом достигаются преграда быстрому выходу влаги из почвы, создание оптимальных температурных условий, торможение роста сорняков, улучшение структуры почвы и ее обогащение полезными веществами, за-

щита от вредителей, болезней и выветривания [1-4].

Пленочный полимерный материал используют также в теплицах и парниках. Белая агроткань предохраняет растение от перегрева и не дает УФ-лучам воздействовать на почву. Такие пленочные материалы УФ-стабильны, обеспечивают нехимическую альтернативу борьбы с насекомыми, болезнями и сорняками, способствуют увеличению урожая, ускорению роста культур.

В фермерских хозяйствах широко распространена посадка семян зерновых и овощей в капсулы, таблетки, мини-горшки из глины, торфа, смеси природных веществ, био- и синтетических полимеров.

Появляется также новая технология посадки мелких семян растений на бумажную ленту с применением клеевого покрытия из крахмала, желатиноподобных веществ и других биополимеров.

На сегодняшний день предложена технология посадки в ленту семян злаков. Эту технологию следует рассматривать как технологию будущего – экологически чистую, направленную на восстановление почвенного покрова. Однако ее использование в промышленном масштабе требует разработки экоразлагаемого полимерного материала – носителя семян [5].

Назначение материала-носителя сводится к обеспечению экологически чистых условий прорастания семян, их защиты от воздействия патогенных систем, созданию микроклимата, благоприятного развития растения.

Цель исследований – моделирование структуры биодеградируемого полимера для обеспечения всхожести семян, роста и развития растений. Она должна поддерживать высокую скорость направленных диффузионных потоков воды, минеральных веществ и кислорода. Еще одно условие, предъявляемое к носителю семян, – это быстрый распад полимера на вещества, безвредные для растений и окружающей среды и способные улетучиваться, не загрязняя почву. Материал должен разрушиться за время роста колоса. Актуальной остается разработка состава, структуры и свойств материала таким образом, чтобы получить взаимное усиление процессов деструкции, то есть достигнуть синергетического эффекта от разных факторов разрушения.

Материалы и методы. В качестве носителя семян рассмотрены пленки из биодеградируемого полилактида (ПЛА) и полиэтилена низкой плотности (ПЭНП). ПЛА – прозрачный, бесцветный, термопластичный полимер, который получают как синтетическим способом, так и из природного сырья путем молочнокислого брожения сусла кукурузы, картофеля, зерновых культур и другого сырья природного происхождения [6-8]. Количество ПЛА в смеси ПЛА:ПЭНП было кратно 10 мас.%. Полимеры были смешаны в смесителе типа *Brabender* при температуре $180 \pm 2^\circ\text{C}$. Затем путем прессования дробленной смеси, также при 180°C из них получали пленки. Пригодность полученных образцов для высева семян оценивали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), провели тест на водопоглощение, изучили деградацию в почве и деструкцию пленок под действием УФ-излучения.

Метод ДСК. Температуру плавления $T_{\text{пл}}$ определяли при скорости сканирования $8^\circ\text{C}/\text{мин}$, навески образцов составляли 8,5-10 мг. Образцы нагревали до 180°C . При расчете степени кристалличности полилактида использовали формулу:

$$\chi = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{\Delta H_{\text{пл}}^0} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где χ – степень кристалличности, $\Delta H_{\text{пл}}^0$ – теплота плавления идеального кристалла ПЛА, равная $93,6 \text{ Дж/г}$, полиэтилена – $\Delta H_{\text{пл}}^0 = 293 \text{ Дж/г}$.

Тест на водопоглощение. Степень водопоглощения в относительных массовых процентах вычисляют по формуле [9]:

$$\alpha = \frac{M_{\text{к}} - M_{\text{н}}}{M_{\text{н}}} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где α – степень водопоглощения, %; $M_{\text{н}}$ – исходная масса образца, г; $M_{\text{к}}$ – конечная масса образца, г.

Инкубация в почве. Почва для биодеградации была приготовлена согласно ГОСТ 9.060-75 [10]. Емкости с грунтом хранили в лаборатории при температуре воздуха $23 \pm 2^\circ\text{C}$. Пленочные образцы погружали вертикально в грунт и выдерживали в течение 12 месяцев в стандартных условиях (влажность 60-70%; $\text{pH}=7$) с периодическим контролем.

Потерю массы в процентах при инкубации в почве вычисляли по формуле:

$$\Delta m = \frac{m_{\text{н}} - m_{\text{к}}}{m_{\text{н}}} \cdot 100\%, \quad (3)$$

где Δm – относительная потеря массы, %; $m_{\text{н}}$ – исходная масса образца, г; $m_{\text{к}}$ – конечная масса образца, г.

Фотодеструкция. Воздействие на полученные образцы ультрафиолетом проводили при $\lambda = 254 \text{ нм}$ в течение 50 ч с помощью установки *Vilber Lourmat 6-LM* (Франция).

Результаты и обсуждение. Методом ДСК исследовали теплофизические параметры изучаемых образцов экопленок до и после воздействия ультрафиолета (рис. 1, 2).

При фотоокислении отмечается растрескивание образцов (рис. 3), особенно с преобладанием содержания ПЛА-компонента (известно, что ПЭ стоек к действию УФ-излучения). Температура плавления ПЛА снижается со 165°C до 152°C , а в некоторых композициях до 137°C . Степень кристалличности уменьшается в среднем на 20%, а самое значитель-

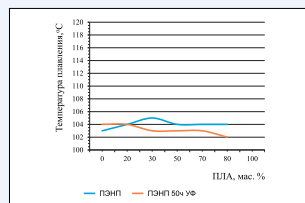
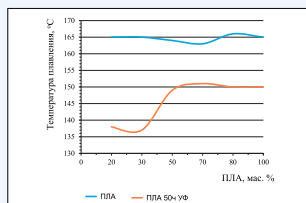


Рис. 1. Температура плавления ПЛА и ПЭНП до (синий цвет) и после (красный цвет) воздействия УФ

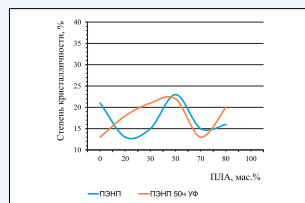
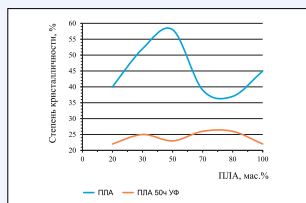


Рис. 2. Изменение степени кристалличности ПЛА и ПЭНП до (синий цвет) и после (красный цвет) воздействия УФ



Рис. 3. Внешний вид образца ПЛА после воздействия 50 ч УФ (254 нм)

ное снижение отмечается в композиции 50:50 – около 30%.

Изучение кинетики водопоглощения показало, что композиции ПЛА-ПЭНП достаточно гидрофобны. Максимальное значение степени водопоглощения – 7-10% отмечается у композиций с содержанием 30, 40, 50, 60 мас.% ПЛА (рис. 4).

Скорее всего это связано с инверсией фаз и образованием межфазного слоя, который характеризуется более рыхлой структурой и меньшей плотностью по сравнению с плотностью матрицы.

Из вышеприведенных данных следует, что биоразложению в почве будут подвергаться быстрее

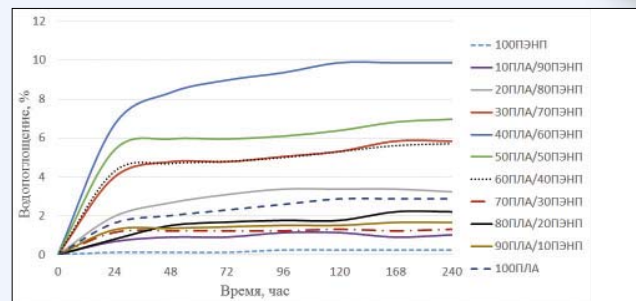


Рис. 4. Кинетические кривые водопоглощения образцов ПЛА-ПЭНП

образцы с содержанием ПЛА больше 30 мас.%. Наибольшая потеря массы отмечается у композиции 50:50 – 18%. Для остальных образцов Δm составляет 5-10%. Действительно, тест на биоразрушение показал, что свойства полимерных образцов ПЛА-ПЭНП значительно меняются от состава смеси. Это значит, что можно подобрать такое соотношение компонентов, при котором свойства материала соответствовали бы требованиям, предъявляемым к пленкам сельскохозяйственного назначения.

Выводы. Установлено, что композиции ПЛА-ПЭНП достаточно гидрофобны. Только образцы, близкие по составу к 50:50, имеют степень водопоглощения 6-10%. Они наиболее подвержены биодegradации в почве.

При изучении влияния УФ-излучения показано, что процесс фотодеструкции протекает быстрее и глубже в образцах с преобладанием ПЛА.

Таким образом, данные исследования показали, что разработка новых экоразлагаемых полимерных материалов, способных исполнять роль носителей семян, позволит расширить возможности новой технологии выращивания зерновых культур в ленте.

Литература

1. Araujo W.F.; Botrel T.A. Influence of CO₂ applied with the irrigation water and plastic mulch on Summer Squash, Rev. Cienc. agron. 2010. – Vol. 41. – № 2. – P. 216-221.
2. Спирин А.П., Измайлов А.Ю., Сизов О.А., Извеков А.С. Минимальная мульчирующая обработка почвы // Техника в сельском хозяйстве. – 2008. – № 1. – С. 27-32.
3. Спирин А.П., Сизов О.А. Экологически эффективные почвовлагосберегающие технологии в земледелии // Технологическое и техническое обеспечение производства продукции растениеводства: Научные труды ВИМ. Т. 141. Ч. 1– М.: ВИМ, 2002. – С. 3-7.
4. Патент № 2457651 РФ. Способ обработки почвы / Мазитов Н.К., Измайлов А.Ю., Лобачев-

ский Я.П. и др. // Бюл. 2011.

5. Подзорова М.В., Тертышная Ю.В. Перспективы применения полимерных материалов в сельском хозяйстве // Сельскохозяйственные машины и технологии. – 2014. – № 5. – С. 31-34.
6. Podzorova M.V., Tertyshnaya Yu. V., Popov A. A. Environmentally friendly films based on poly(3-hydroxybutyrate) and poly(lactic acid): a review // Russian Journal of Physical Chemistry B. – 2014. – Vol. 8. – № 5. – P. 726–732.
7. Lim L.-T., Auras R., Rubino M. Processing technologies for poly(lactic acid) // Progress in polymer science. 2008. – V. 33. – P. 820-852.
8. Erika Nieddu, Mazzucco L., Gentile P., Benko T, Balbo V., Mandrile R., Ciardelli G. Preparation and biodegradation of clay composites of PLA // Reactive & Functional Polymers. 2009. – V. 69. – P. 371–379.

9. ГОСТ 4650-80 Пластмассы. Метод определения водопоглощения. – М.: Стандартинформ, 2008.

10. ГОСТ 9.060-75 ЕСЗКС. Ткани. Метод лабораторных испытаний на устойчивость к микробиологическому разрушению. – М.: 1977.

INNOVATIVE AGRICULTURAL MATERIALS

L.S. Shibryaeva^{1,2}, M.V. Podzorova^{1,3}, Yu.V. Tertyshnaya^{1,2}

¹All-Russia Research Institute of Mechanization for Agriculture, 1st Institutskiy proezd, Moscow, 109428, Russian Federation

²Emanuel Institute of Biochemical Physics, Kosygin St., 4, Moscow, 119334, Russian Federation

³Russia University of Economics named after G.V. Plekhanov Stremyanny per., 36, Moscow, 117997, Russian Federation

Development of eco-degradable materials and use of them in innovative technology of sowing of seeds of grain crops in a tape is an important and actual problem of polymeric chemistry. Material is affected by programmable destruction under the influence of natural factors taking into account the biochemical processes in a plant. At the present time in literature there are no the data about polymeric materials which can operate plants biochemical processes when contacting to root system of directly in the soil. The authors developed compositions on the basis of synthetic polymer – low density polyethylene (LDPE) and biodegradable polymer – a polylactide (PLA). Thermophysical properties of ecofilms change under the influence of ultra-violet radiation. Photooxidation leads to cracking of samples with the raised maintenance of PLA. Temperature of melting of PLA decreases from 165 to 152 degrees Celsius (in some compositions to 137 degrees) and crystallinity degrees lower on average by 20 percent. Thus the most considerable decrease in crystallinity (about 30 percent) is noted in composition with a ratio of components of 50:50 mass percent. A composition formulation affects on the speed of destructive influence of moisture and an ultraviolet. The speed advantage of these processes is characteristic for the compositions containing from 30 to 60 mass percent of PLA. The soil samples with the maintenance of PLA more than 30 mass percent will be in less time exposed to biodegradation. Composition 50:50 has the greatest loss of weight equaled 18 percent. For other samples relative loss of weight makes 5-10 percent. The test for biodestruction showed considerable change of properties of polymeric samples of PLA- LDPE depending on mix composition. It means that it is possible to select such ratio of components at which material properties would conform to requirements imposed to agricultural appointment films.

Keywords: Ecodecomposed polymeric compositions; Biodegraded polymers; Polymeric materials of agricultural purpose; Polymeric films; Polylactide; Low density polyethylene.

References

1. Araujo W.F.; Botrel T.A. Influence of CO₂ applied with the irrigation water and plastic mulch on Summer Squash, Rev. Cienc. agron. 2010. Vol. 41. No. 2. P. 216-221 (English).

2. Spirin A.P., Izmaylov A.Yu., Sizov O.A., Izvekov A.S. Minimal'naya mul'chiruyushchaya obrabotka pochvy [Minimal mulch tillage]. Tekhnika v sel'skom khozyaystve. 2008. No. 1. pp. 27-32 (Russian).

3. Spirin A.P., Sizov O.A. Ekologicheski effektivnye pochvovlagosberegayushchie tekhnologii v zemledelii [Ecologically effective soil and water saving technologies in agriculture]. Tekhnologicheskoe i tekhnicheskoe obespechenie proizvodstva produktsii rastenievodstva: Nauchnye trudy VIM. T. 141. Ch. 1 Moscow: VIM, 2002. pp. 3-7 (Russian).

4. Patent № 2457651 RF. Sposob obrabotki pochvy [Way of soil tillage] Mazitov N.K., Izmaylov A.Yu., Lobachevskiy Ya.P., et al. Byul. 2011.

5. Podzorova M.V., Tertyshnaya Yu.V. Perspektivy primeneniya polimernykh materialov v sel'skom khozyaystve [Prospects for application of polymeric materials for agricultural production]. Sel'skokho-

zyaystvennye mashiny i tekhnologii. 2014. No. 5. pp. 31-34 (Russian).

6. Podzorova M.V., Tertyshnaya Yu.V., Popov A.A. Environmentally friendly films based on poly(3-hydroxybutyrate) and poly(lactic acid): a review. Russian Journal of Physical Chemistry B. 2014. Vol. 8. No. 5. pp. 726-732 (English).

7. Lim L.-T., Auras R., Rubino M. Processing technologies for poly(lactic acid). Progress in polymer science. 2008. V. 33. pp. 820-852 (English).

8. Erika Nieddu, Mazzucco L., Gentile P., Benko T, Balbo V., Mandrile R., Ciardelli G. Preparation and biodegradation of clay composites of PLA // Reactive & Functional Polymers. 2009. V. 69. pp. 371-379 (English).

9. GOST 4650-80 Plastmassy. Metod opredeleniya vodopogloshcheniya [Plastic materials. Water adsorption definition method]. Moscow: Standartinform, 2008.

10. GOST 9.060-75 ESZKS. Tkani. Metod laboratornykh ispytaniy na ustoychivost' k mikrobiologicheskomu razrusheniyu [Fabrics. Method of laboratory researches on resistance to microbiological destruction]. Moscow, 1977.