

## БІОПОШКОДЖЕННЯ ПОЛІЕТИЛЕНОВИХ ТРУБ

**Анотація.** Розглянуто види та механізм біопшкодження полімерних матеріалів. Проаналізовано результати досліджень науковців біостійкості поліетилену та труб з поліетилену. Висвітлено та проаналізовано експериментальні дані впливу факторів навколишнього середовища на поліетилен та поліетиленові труби - ультрафіолетового проміння, температури, відносної вологості; морської та прісної води, дезінфікуючих засобів для питної води, пошкодження поліетиленових труб гризунами.

**Ключові слова:** біопшкодження, поліетилен, поліетиленові труби, мікроорганізми

Shunkina O.

## BIODAMAGING OF POLYETHYLENE PIPES

**Summary.** The kinds, and the mechanism of biodamaging of polymeric materials are considered. The results of the investigations on biological stability of polyethylene and polyethylene pipes are analyzed. Deals with the experimental data and analyzed the influence of environmental factors on polyethylene and polyethylene pipes such as: ultraviolet radiation, temperature, relative humidity, sea and fresh water, disinfectants for drinking water, damaging of plastic pipes by rodents.

**Keywords:** biodamaging, polyethylene, polyethylene pipes, microorganisms

### 1. Вступ

На теперішній час біопшкодження являється науково-технічною глобальною проблемою. Біопшкодження полімерів призводить до зміни фізико-механічних показників та деструкції. Механізм біопшкодження є складним та тривалим процесом. Мікроорганізми можуть безпосередньо руйнувати матеріал, але найчастіше вони стимулюють процес деструкції. На поверхні матеріалу зазвичай співіснують різні мікроорганізми. Тому процес синергізму відбувається в результаті взаємодії різних груп, родів і видів мікроорганізмів. Тобто, у процесі життєдіяльності одні мікроорганізми створюють умови для розвитку інших. Наявність та інтенсивність мікробіологічного пошкодження характеризує стійкість об'єкта до мікробіологічного фактору (мікробіологічна стійкість) – властивість об'єкта (матеріалу, виробу) зберігати значення показників у межах, встановлених нормативно-технічною документацією протягом заданого часу в процесі або після впливу мікробіологічного фактору.

Особливості та закономірності впливу біофактору вивчені набагато в меншій мірі, ніж вплив небіологічних факторів на матеріали. Метою представленої роботи є аналіз досліджень науковців щодо біостійкості поліетилену та поліетиленових труб.

### 2. Аналіз літературних джерел

Проведені дослідження вченими університету Модени та Реджо Емілії (University of Modena and Reggio Emilia – Італія), показують, що синтетичні полімери більш стійкі до руйнування мікроорганізмами, ніж природні високомолекулярні з'єднання. Полімерний ланцюг макромолекули синтетичних високомолекулярних сполук надто великий і міц-

ний, щоб безпосередньо засвоюватися мікроорганізмами. Однак і вони піддаються біопшкодженню. Встановлено, що на мікробіологічну стійкість полімерів впливає: молекулярна маса полімеру, ультрафіолетове проміння і температура [14].

Фізико-механічні властивості та низька вартість поліетилену зумовлює широке застосування його у різних галузях. Значна частина поліетилену йде на виготовлення водопровідних труб та поліетиленових плівок. Поліетилен стійкий до дії мікроорганізмів. Однак, він піддається біопшкодженню після довготривалого впливу навколишнього середовища. На даний час дослідження біостійкості поліетилену проводять з метою: пришвидшення деструкції поліетиленових плівок, посилення біостійкості труб, утилізації виробів з поліетилену (це гостре питання для багатьох країн світу, оскільки під час переробки поліетилен втрачає свої фізико-механічні властивості та є економічно недоцільним процесом) [1, 8].

Біодеструкція низькомолекулярного поліетилену вивчається тривалий час. Вивченням даного полімеру займалися такі науковці, як Дж. Поттс та А.-К. Албертсон, вони проводили довготривалі експерименти. Робота Дж. Поттс була зосереджена на пошкодженні мікроорганізмами поліетилену. Результати його досліджень свідчать, що поліетилен не піддається пошкодженню мікроорганізмами. Причиною поодиноких випадків пошкодження були складові композиту, такі як пластифікатори та інші низькомолекулярні сполуки. Також він виявив, що розгалуженість вуглеводневих ланцюгів обмежує біодеструкцію. Деструкція полімеру з низькою молекулярною масою може бути обумовлена багатьма факторами. Результати досліджень А.-К. Албертсон показують, що поліетилен піддається повільному

біопшкодженню, збільшення швидкості деструкції відбувається при попередній його обробці поверхнево-активними речовинами або окисленням [9]. А.-К. Албертсон та інші вчені Швеції прийшли до висновку, що деструкція поліетилену відбувається зі швидкістю приблизно 0,5 % від загальної маси на рік [3].

Полімер може розкладатися двома способами: аеробним або анаеробним. На звалищах відбувається анаеробна біодеструкція, у ґрунті – аеробна. Перетворення довгих полімерних ланцюгів є складним процесом, тому у цьому процесі необхідні різні мікроорганізми [2].

Проведено багато досліджень стійкості поліетилену до мікроорганізмів, які знаходяться у ґрунті. Слід зазначити, що результати вчених відрізняються одні від одних. Причиною може служити використання вченими різних методик, проведення досліджень у різних кліматичних умовах та впливу різних факторів під час експерименту.

Наприклад, результати досліджень кафедри біології у Пунському університеті (University of Pune, Maharashtra, Індія) на біостійкість поліетилену у лабораторних умовах свідчать, що мікроорганізми можуть руйнувати тільки низькомолекулярний полімер. Але через дев'ятнадцять років дослідження показали, що руйнуванню піддається поліетилен і високої щільності. Велика ступінь біодеструкції поліетилену відбувається під впливом мікроорганізмів *Microbacterium paraoxydans* та *Pseudomonas aeruginosa* (синьогнійна паличка). Процес втрати ваги поліетилену (деструкція), відбувається після 3 місяців при кімнатній температурі. Аналогічні дослідження інших вчених показали, що дана деструкція відбувається тільки при регулярному струшуванні колби та при значно вищій температурі [2].

У міжнародному науково-дослідному журналі мікробіології (International Research Journal of Microbiology) були опубліковані висновки досліджень впливу мікроорганізмів на поліетилен. Встановлено, що найбільший вплив на поліетилен мають мікроорганізми актиноміцети, які знаходяться у ґрунті [3].

Дослідження, проведені в університеті Ізраїлю (Ben-Gurion University of the Negev) у 2004 році, показують, що термофільні бактерії *Brevibacillus borstelensis* штам 707 (виділені з ґрунту) використовують поліетилен низької щільності в якості єдиного джерела вуглецю та енергії. Експеримент проводився протягом 30 днів при температурі 50°C. У результаті поліетилен втратив свою молекулярну масу. Біодеструкція відбувалася за наявності ультрафіолетового проміння. Дане дослідження показує, що поліетилен вважається неінертним та піддається біодеструкції, максимальний його ступінь отриманий у поєднанні з фото-окисленням [6].

Температура, вологість та тиск підсилюють вплив мікроорганізмів. Експеримент, проведений в університеті Індії (Orissa University of Agriculture and Technology), фокусується на біодеструкцію поліетилену мікроорганізмами: *Brevibacillus*, *Pseudomonas* і *Rhodococcus SPP*. Відсоток біодеструкції оцінювали шляхом порівняння початкової та кінцевої сухої маси поліетилену до і після інкубації. Дані мікроорганізми використовують поліетилен в якос-

ті єдиного джерела вуглецю та енергії. Порівняльний аналіз біодеструкції поліетилену показує, що *Pseudomonas* дає найбільший відсоток біодеструкції, наступним по ступені деструкції є *Brevibacillus* і останнім – *Rhodococcus SPP* [8].

Поліетилен піддається окисленню, під час цього поступово зменшується молекулярна маса полімеру. Забруднювачі повітря, такі як озон, оксиди азоту і сірчаний оксид можуть також сприяти абіотичному окисленню полімерів [4].

Дослідження деструкції поліетиленових труб, проводили методом занурення їх у морську та прісну воду. Результати даного експерименту свідчать про відсутність деструкції труб. Це пояснюється низькою температурою (12-28°C) та відсутністю сонячного світла під час дослідження. Тим не менш, деструкція деяких зразків спостерігалася після 30 днів. Аналогічні спостереження були зроблені в інших випробувальних лабораторіях, їхні результати досліджень ідентичні [1].

Експеримент, який проводили протягом 12 тижнів з метою дослідження властивостей поліетилену, показав відсутність істотних змін властивостей поліетилену в морі на глибині 1-9 метрів, при температурі 13-30°C. На деструкцію поліетилену впливає температура, тому при досить низьких температурах в морській воді швидкість деструкції дуже повільна. Тому для спостереження необхідно більший період часу дослідження [3].

Результати досліджень на біостійкість полімерів показали, що після депонування полімерів у ґрунт на тридцятиденний термін – на поверхні досліджуваних зразків домінували бактерії, які споживають легкодоступні поживні речовини. За результатами оцінки активності домінуючих ґрунтових мікробних культур встановлено, що в міру вичерпання легкодоступного субстрату в досліджуваному середовищі переважали мікроорганізми (мікроміцети, актиноміцети), здатні активно продукувати екзоферменти, в тому числі амілази, споживаючи біодоступні компоненти полімерних композицій – наповнювачі, стабілізатори та інші добавки.

Передчасна деструкція поліетиленових труб переважно пов'язана зі зниженням їх механічних властивостей, також причиною може бути одночасний вплив декількох факторів. Зокрема, ультрафіолетове проміння; хімічні речовини, наприклад пероксид і сполуки гідрпероксидних груп, та присутність агресивних хімічних сполук. Додатковий фактор, який може зменшити стійкість поліетиленових труб до руйнування – рідини або гази, які протікають у трубопроводі, вони видаляють стабілізатори та інші компоненти із поверхні [5]. У результаті процес біодеструкції може розпочатися із руйнування внутрішньої поверхні труби. За певних умов, хлоровані сполуки можуть вступати у реакцію з поліетиленовими трубами. Найбільш поширеними дезінфікуючими засобами для питної води є газоподібний хлор, хлорамін, гіпохлорит натрію, гіпохлорит кальцію, вони генерують вільний хлор. Концентрація  $\text{HOCl}$  залежить від рН води. Підтверджено, що поліетиленові труби піддаються деструкції навіть без сонячного проміння і при відносно низьких температурах (0-50°C) [10-11].

Вчені Швеції провели порівняльне дослідження з метою визначення впливу на трубу з поліетилену Cl<sub>2</sub> та ClO<sub>2</sub> (вода містила 10 мг/м<sup>3</sup> Cl<sub>2</sub> або ClO<sub>2</sub>, при pH=6,8) результат показав, що більший вплив на деструкцію труби має вода з ClO<sub>2</sub>. Вона спричинила поверхневу реакцію з подальшою хімічною деструкцією труби через мікротріщини [12].

Певні умови експлуатації труб, такі як концентрація хлору у воді, тиск подачі і температура води, можуть призвести до деструкції внутрішньої поверхні труби та утворення тріщин, які поширюються через стінку труби [13, 15].

У сучасних міських мережах для транспортування питної води переважно використовують труби з поліетилену високої щільності. Тому дослідження труби з поліетилену марки PE100 харчового призначення є доцільним. Вчені досліджували вплив гіпохлориту натрію та діоксиду хлору на поліетилен, без застосування умов навколишнього середовища. Результати дослідження показують, що діоксид хлору є більш агресивним до поліетилену, ніж гіпохлорит натрію. Механічні властивості труб не змінюються під впливом дезінфікуючих засобів, про що свідчать випробування на розтягування і випробування під тиском при постійній температурі [14]. Окислення внутрішньої труби поверхні призводило до деструкції та утворення тріщин. Нові марки поліетилену, також схильні до окислення.

Науковці провели дослідження впливу на поліетилен бактерій водних сапрофітів та патогенних мікроорганізмів. На трубах із поліетилену, не захищених від дії ультрафіолетового проміння, виявлено інтенсивне утворення проліферації водоростей, однак достатньо закрити доступ світла – і процес негайно зупиняється. У проточній воді збільшення кількості бактерій не виявлено. У випадку застою води спостерігається збільшення числа бактерій в трубах. Бактеріологічні дослідження показали, що збільшення числа бактерій викликано розкладом їх в результаті органічних забруднень у воді, а не від дії поліетилену.

Експериментальні дослідження у лабораторних умовах свідчать, що гризуни можуть ушкоджувати найрізноманітніші матеріали, в тому числі і полімерні труби. Імовірність ушкодження матеріалів гризунами залежить від характеру поверхні матеріалу (гладкість, шорсткість), його твердості і структури (пориста, в'язка, щільна і т.п.). Особливо піддаються пошкодженню полімери, які мають тріщини. Від виду гризунів залежить характер і розміри пошкоджень, що наносяться ними. Відомо, що твердість емалі різців гризунів приблизно однакова і становить 5,5 одиниці за шкалою Мооса для великих гризунів (ондатра, бобр, нутрія, сірий пацюк) і 5 одиниць – для мишей. Це означає, що імовірність і розміри пошкодження матеріалу будуть залежати від величини гризунів, будови щелепної і жувальної мускулатури. Причиною пошкодження полімерних труб гризунами являється перешкоджання даних об'єктів у доступі до води та їжі.

### 3. Теоретичний коментар

Мікробіологічна стійкість поліетилену характеризується загальним для всіх алканів властивістю – чим вища молекулярна маса, тим краща біостій-

кість матеріалу. Пошкодження поліетилену носить зазвичай поверхневий характер і найбільше пошкоджується полімер з молекулярною масою менше 25 тис. Поліетилен високої щільності більш стійкий, ніж поліетилен низької щільності. При експлуатації в ґрунті в умовах помірного клімату труби з поліетилену можна вважати стійкими до мікробіологічних пошкоджень до 8 років. У тропічних умовах термін експлуатації знижується. Труби з низькомолекулярного поліетилену можуть обростати і пошкоджуватися механічно пліснявими грибами протягом декількох місяців експлуатації, особливо в ґрунті. Поверхня поліетилену, яка обросла цвіллю, стає шорсткою і покривається мозаїчними чорно-коричневими плямами.

Пошкодження даного полімеру відбувається у результаті розростання колоній грибів на поверхні виробу, проникнення міцелію у товщу матеріалу через мікротріщини, або пори матеріалу, що утворюються на межі розділу фаз у матеріалі. Бактерії адаптуються до полімерів за допомогою різноманітних ферментів і продуктів метаболізму органічних кислот, руйнуючи різні за хімічним складом високомолекулярні з'єднання до низькомолекулярних.

Результати досліджень показали, що поліетилен менше піддається руйнуванню мікроорганізмами, ніж інші складові композиту, такі як стабілізатори, пластифікатори, барвники, наповнювачі. Для мікроорганізмів вони служать живильним середовищем тому, що до їх складу входять ефіри жирних кислот, а вони піддаються руйнуванню мікроорганізмами. Даний процес може відбуватися при порівняно невисокій відносній вологості повітря (50%) і температурі (20°C). Через біостійкість таких компонентів, внесених у матрицю полімеру, знижується біостійкість матеріалу вцілому. Важливим фактором, який визначає стійкість полімеру до біопошкодження, є величина його макромолекули. Не менш важливим фактором, що має вплив, є структура синтетичних полімерів. Компактне розташування фрагментів структури кристалічних полімерів обмежує їх набухання у воді і одночасно перешкоджає проникненню ферментів у їх структуру. Наявність дефектів у макро- і мікроструктурі, молекулярна неоднорідність – сприяють процесу біодеструкції.

Найчастіше пошкодження викликають гриби з родів *Penicillium*, *Aspergillus*, *Chaetomium*, *Fusarium*, *Alternaria*, *Trichoderma*, *Rhizopus*, *Cladosporium* та ін. Більшість з них викликають пігментацію (сірі, зелені, фіолетові, рожеві плями), знебарвлення, потьмяніння. Цвілеві гриби викликають хімічне і механічне (обростання, проростання гіф міцелію в товщу матеріалу) пошкодження полімеру. Основними хімічними продуктами метаболізму грибів, які викликають пошкодження полімерів шляхом хімічної деструкції макромолекул або низькомолекулярних компонентів (наповнювачів, пластифікаторів та ін.), є позаклітинні ферменти й органічні кислоти. Мікроорганізми виділяють органічні кислоти, ферменти, пігменти і деякі інші метаболіти, що викликають суттєві зміни полімеру.

Крім хімічної деструкції полімерних матеріалів, мікроорганізми і метаболіти можуть викликати зміни їх фізико-хімічних властивостей в результаті

набухання та розтріскування. Розвиток на поверхні полімеру культури цвілевих грибів сприяє конденсації з атмосфери парів води, скупченню вологи і вже цей фактор може негативно вплинути на зміну властивостей полімеру (знижує міцність, гнучкість та інші властивості).

Пошкодження іноді має поверхневий характер і виявляється тільки в обростанні міцелієм, який може бути видалений а отже, не зробить суттєвого впливу на фізико-механічні показники полімеру.

В окремих випадках біопшкодження поліетилену важко виявити неозброєним оком – переважно на ранніх стадіях пошкодження і без застосування спеціальної методології, апаратури та без залучення фахівців –мікробіологів, вони можуть залишатись нерозпізнаними. Переважно про існування біопшкодження свідчить поява стороннього запаху, забарвлення, слизу і т.п. Водорості на поверхні полімерів з'являються в умовах підвищеної вологості або при безпосередньому контакті з водою. Вони не руйнують полімери, але створюють субстрат для поселення і розвитку бактерій та грибів, що руйнують пластифікатори та інші компоненти полімерів.

На біостійкість значною мірою впливають умови навколишнього середовища: висока відносна вологість повітря, підвищена температура, перепад денних і нічних температур. Деякі полімери тільки під впливом значного вмісту вологи змінюють свої властивості. Біопшкодження полімерів, як правило, відбувається одночасно з їх старінням під дією зовнішніх фізичних і хімічних факторів навколишнього середовища. Біопшкодження і старіння полімерів – взаємозалежні, стимулюючи один одного явища. Тому, інгібування одного з цих процесів викликає гальмування іншого.

Для полімерів проводять дослідження на предмет руйнування комахами та гризунами. Біологічні пошкодження полімерів комахами і гризунами проявляються в механічному його руйнуванні [16].

#### 4. Висновки

Біопшкодження грибами, рослинами та представниками тваринного світу являється глобальною проблемою. Питання біостійкості поліетилену ставить перед науковцями широке коло наукових і практичних завдань у дослідженні біостійкості поліетилену та поліетиленових труб. Ця проблема вимагає вивчення, дослідження і створення нових методів захисту поліетиленових труб від біопшкодження.

#### СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Handbook of Biodegradable Polymers / Editor : Catia Bastioli – Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, SY4 4NR, United Kingdom : Rapra Technology Limited, 2005. – 546 p.
2. Manisha K Sangale, A Review on Biodegradation of Polyethene : The Microbial Approach [Текст] / Manisha K Sangale, Mohd Shahnawaz, Avinash B Ade // Journal of Bioremediation & Biodegradation – 2012. – Volume 3 Issue 10 1000164.
3. Suresh B., Investigation on biodegradability of polyethylene by Bacillus cereus strain Ma-Su isolated

from compost soil [Текст] / B. Suresh, S. Maruthamuthu, N. Palanisamy, R. Rangunathan, K. Navaneetha, V. S. Muralidharan // International Research Journal of Microbiology (IRJM) – 2011. – №September. – P. 292-302.

4. Degradation of Polymers in Nature : [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.dowcorning.com/content/publishedlit/01-1112-01.pdf>

5. Zanasi, T. Qualification of pipe-grade HDPEs : Part I, development of a suitable accelerated ageing method [Текст] / T. Zanasi, E. Fabbri, F. Pilati // Polymer Testing – 2009. – № 28. – P. 96-102.

6. D. Hadad, Biodegradation of polyethylene by the thermophilic bacterium Brevibacillus borstelensis / D. Hadad, S. Geresh, A. Sivan // Journal of Applied Microbiology – 2005. – № 98. – P 1093-1100.

7. Scott G., Polymers and the Environment / G.Scott – Royal Society of Chemistry, Cambridge CB4 0WF, UK, 1999. 132 p.

8. Sonil Nanda, Biodegradability of polyethylene by Brevibacillus, Pseudomonas, and Rhodococcus spp. [Текст] / Sonil Nanda, Smiti Snigdha Sahu // New York Science Journal – 2010. – №;3(7). – P. 95-98.

9. Abraham J. Domb. Handbook of biodegradable polymers / Abraham J. Domb, Joseph Kost, David M. Wiseman. – Overseas Publishers Assosiation Amsterdam B.V., CRC Press, 1997. – 544 p.

10. Jerry Eng, The Effects of Chlorinated Water on Polyethylene Pipes /Jerry Eng, Thomas Sassi, Thomas Steele, Giacomo Vitarelli // Plastics Engineering – 2011. – №9, v.67. – P 18-23.

11. Xavier Colin, Chemical degradation of polyethylene pipes / Xavier Colin, Gaelle Minard : [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.4sprepro.org/pdf/003631/003631.pdf>

12. Wenbin Yu, Deterioration of Polyethylene Exposed to Chlorinated Species in Aqueous Phases : Test Methods, Antioxidants Consumption and Polymer Degradation / Wenbin Yu : [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:590038/FULLTEXT01>

13. Bruno Fayolle, Chemical degradation of polyethylene in contact with chlorine, diffusion limited oxidation aspects / Bruno Fayolle, Clemence Devilliers, Lucien Laiarinandrasana, Emmanuelle Gaudichet-Maurin, Jean-Marc Lucatelli : [Електронний ресурс]. – Режим доступу : [http://www.imc.cas.cz/sympo/MoDeSt2012/pdf/OC\\_019-Fayolle.pdf](http://www.imc.cas.cz/sympo/MoDeSt2012/pdf/OC_019-Fayolle.pdf)

14. D. Castagnetti, Effect of sodium hypochlorite on the structural integrity of polyethylene pipes for potable water conveyance / D. Castagnetti, E. Dragoni, G. Sciri Mammano, N. Fontani, I Nuccini, V. Sartori. : [Електронний ресурс]. – Режим доступу: [http://www.ppxiv.com/posters/castagnetti\\_poster.pdf](http://www.ppxiv.com/posters/castagnetti_poster.pdf)

15. Oxidative degradation on of High Density Polyethylene Pipes from Exposure to Drinking Water Disinfectant. : [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://hdpeoxidation.com/Oxidative%20Degradation%20of%20High%20Density%20Polyethylene%20Pipes%20from%20Exposure%20to%20Drinking%20Water%20Disinfectants%2012-18-0-130dpi.pdf>

16. Войтович В. А, Биологическая коррозия / В. А. Войтович, Л. Н. Мокеева. – Москва : Знание, 1980. – 60 с.