

Биополимердің ыдырау механизмдері

10 дәріс

Биополимердің ыдырау механизмдері

- Биополимерлер – табиғи немесе синтетикалық жолмен алынған, микроорганизмдер мен қоршаған орта әсерінен толықтай немесе жартылай ыдырай алатын полимерлер. Олардың **ыдырау механизмдері** бірнеше негізгі кезеңнен және процестерден тұрады.



1. Физикалық ыдырау (механикалық және термиялық әсерлер)

Бұл кезеңде биополимердің құрылымы сыртқы факторлардың әсерінен бұзылады:

Ультракүлгін сәуле (УК) әсерінен молекулалық байланыстар үзіледі;

Температураның өзгеруі, ылғал, қысым, механикалық күштер полимер тізбектерін әлсіретеді;

Нәтижесінде полимер бетінде жарықтар мен микрожарықтар пайда болады, бұл биологиялық әсерге жол ашады.



Биополимерлердің физикалық ыдырауы (механикалық және термиялық әсерлер)

- Биополимерлердің физикалық ыдырауы — бұл олардың химиялық құрылымы өзгермей, сыртқы **физикалық факторлардың әсерінен** (жылу, механикалық күш, сәулелену және т.б.) макромолекулалық құрылымының бұзылу процесі. Бұл процесс материалдың беріктігін, серпімділігін, тығыздығын және басқа қасиеттерін төмендетеді.

а. Механикалық әсерден ыдырау

- **Механикалық ыдырау** — бұл созу, иілу, соғу, қысу немесе үйкеліс әсерінен полимер тізбектерінің үзілуі мен құрылымдық зақымдануы.
- **Негізгі ерекшеліктері:**
 - Макромолекулалық тізбектердің үзілуі (құрылымдық бұзылу);
 - Полимердің молекулалық массасының төмендеуі;
 - Механикалық беріктіктің азаюы.
- **Механикалық әсерге себеп болатын факторлар:**
 - Материалдың ұзақ уақыттық жүктемеге ұшырауы (мысалы, жел, толқын, соққы әсері);
 - Үйкеліс пен тозу процестері;
 - Кристаллдық және аморфты аймақтар арасындағы механикалық кернеулер;
 - Қоршаған орта (ылғал, температура, оттегі) механикалық әсерді күшейтуі мүмкін.

- **Мысалы:**
- Биополимерлі пленкалар (мысалы, PLA, PHA) жиі қолданылғанда немесе иілгенде микрожарықшақтар пайда болады.
- Пленка немесе талшық үзіліп, ұсақ фрагменттерге айналады.



6. Термиялық әсерден ыдырау

- **Термиялық ыдырау** — жоғары температураның әсерінен биополимердің құрылымының бұзылуы немесе молекулалық байланыстардың үзілуі.
- **Негізгі кезеңдері:**
- **Бірінші кезең:** полимердің жұмсаруы және аморфты аймақтардың қозғалғыштығы артады;
- **Екінші кезең:** тізбектегі әлсіз байланыстардың үзілуі (деструкция);
- **Үшінші кезең:** ұшқыш өнімдер мен газдардың түзілуі (деградация нәтижесі).

Термиялық әсердің салдары:

Молекулалық масса төмендейді;

Материал түсін өзгертеді (сарғаю, қарайю);

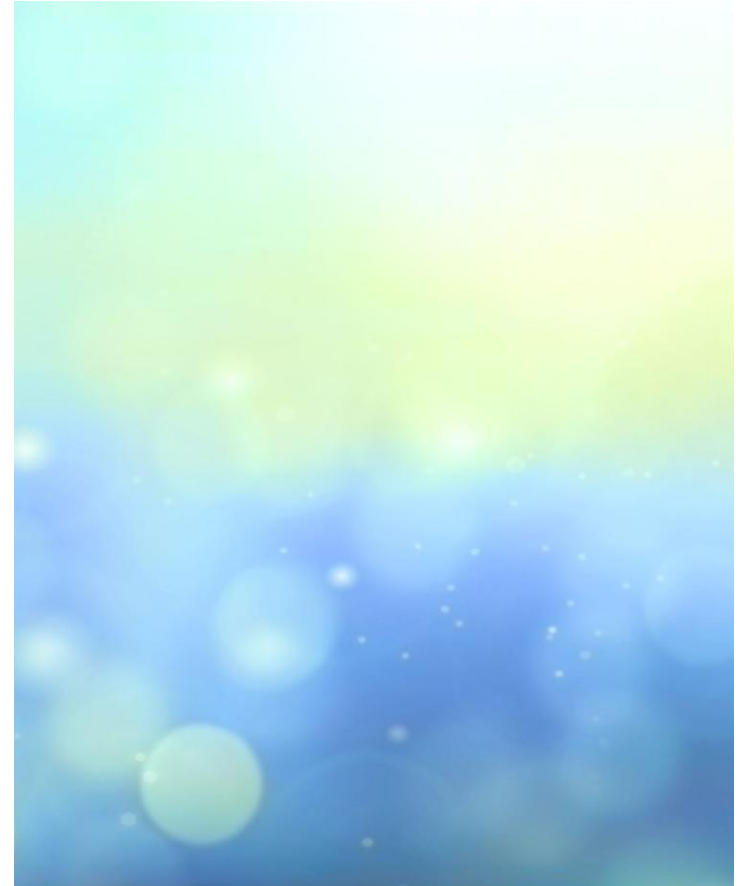
Механикалық және барьерлік қасиеттері нашарлайды;

Толық ыдырау кезінде CO_2 , H_2O , және басқа жеңіл қосылыстар түзіледі.

Мысалы:

Полилактид (PLA) 200 °C жоғары температурада лактат радикалдарына ыдырайды;

Полигидроксиалканоаттар (PHA) термиялық әсерде β -элиминация реакциясына ұшырайды.



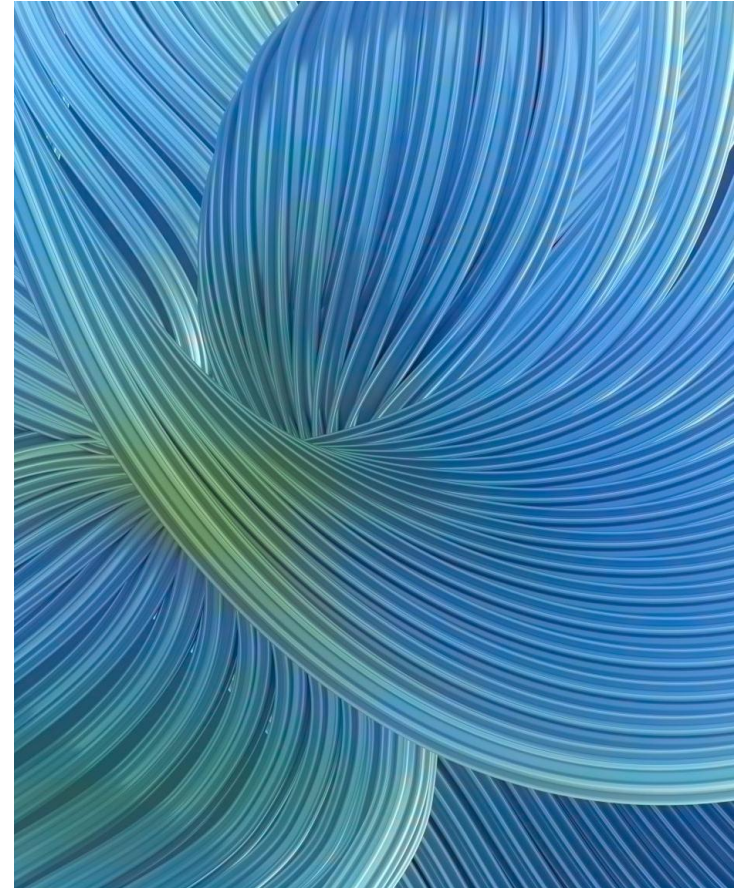
2. Химиялық ыдырау

Бұл процесс кезінде биополимердің коваленттік байланыстары химиялық реакциялар арқылы бұзылады. Негізгі түрлері:

Гидролиз – су молекулаларының әсерінен эфирлік немесе амидтік байланыстардың үзілуі (мысалы, полилактидтің гидролизі).

Тотығу – оттегінің әсерінен радикалдар түзіліп, полимер тізбектері қысқарады.

Фотохимиялық реакциялар – жарық әсерінен радикалдық ыдырау жүреді.



Гидролиз (су әсерінен ыдырау):

- Су молекулалары полимердің химиялық байланыстарын үзіп, төмен молекулалы қосылыстар түзеді.
- Көбіне **полиэфирлер, полисахаридтер, белоктар** гидролизге ұшырайды.
- **Мысалы:**
- $-COO- + H_2O \rightarrow -COOH + -OH$
- Катализатор ретінде қышқылдар немесе негіздер қолданылады.

Тотығу

Оттегі немесе басқа тотықтырғыштар әсерінен полимер тізбегі үзіледі.

Бұл процесс ультракүлгін сәуле, жоғары температура немесе ферменттер әсерінен жылдамдайды.

Нәтижесінде: альдегидтер, кетондар, қышқылдар түзіледі.

Мысалы: полиэтиленнің тотығуы кезінде $-C-C-$ байланыстар үзіліп, $-C=O$ топтары түзіледі.

Фотохимиялық ыдырау:

Күн сәулесінің (әсіресе ультракүлгін) әсерінен химиялық байланыстар үзіледі.

Бұл процесс **фотототығумен** бірге жүреді.

Нәтижесінде материалдың түсі, беріктігі, құрылымы өзгереді.

Ферментативті (биохимиялық) ыдырау:

- Тірі организмдер бөлетін **ферменттер** әсерінен жүреді.
- Мысалы, **амилаза** — крахмалды, **протеаза** — белоктарды ыдыратады.
- Бұл процесс химиялық байланыстардың нақты жерінде жүреді және өте селективті.



Ыдырауға әсер ететін факторлар:

pH (қышқылдық
немесе сілтілік
орта),

температура,

ылғалдылық,

ультракүлгін
сәуле,

ферменттердің
болуы,

полимердің
химиялық
құрылымы мен
кристаллдылығы.

3. Биологиялық ыдырау

- Бұл негізгі және ең маңызды кезең. Ол микроорганизмдер (бактериялар, саңырауқұлақтар, балдырлар) әсерінен жүреді.



Биологиялық ыдыраудың кезеңдері

Беттік адсорбция және биопленка түзілуі

- Микроорганизмдер биополимер бетіне жабысып, ферменттер бөледі.

Ферментативтік гидролиз

- Экзоферменттер макромолекулаларды ұсақ мономерлерге (қышқылдар, спирттер, көмірсулар) дейін ыдыратады.

Мономерлердің метаболизмі

- Алынған заттар микроорганизмдердің энергия көзі ретінде пайдаланылады.

Минералдану (соңғы саты)

- Соңында көмірқышқыл газы (CO_2), су (H_2O), метан (CH_4) және биомасса түзіледі.

Биологиялық ыдырауға ұшырайтын биополимерлер мысалдары

- **Полилактид (PLA)** – сүт қышқылынан алынған, компост жағдайында жақсы ыдырайды.
- **Полигидроксibuтират (PHB)** – бактериялар синтездейтін табиғи полимер, толық биоыдырайды.
- **Крахмал, целлюлоза, хитин, пектин** сияқты табиғи полисахаридтер де оңай ыдырайды.



Ыдырауға әсер ететін факторлар

Температура (жоғары температурада ыдырау жылдамдайды);

Ылғалдылық деңгейі;

pH ортасы;

Оттек болуы (аэробты немесе анаэробты жағдай);

Микроорганизмдердің түрлік құрамы;

Биополимердің химиялық құрамы мен құрылымы (мысалы, кристалдылығы, гидрофильдігі).

4. Ыдырау механизмдерінің мысалдары

Биополимер түрі	Ыдырау механизмі	Соңғы өнімдер
Полилактид (PLA)	Гидролиз және микробтық ферменттер	CO_2 , H_2O
Полигидроксibuтират (PHB)	Эстераза әсерімен биodeградация	CO_2 , CH_4 , H_2O
Крахмал негізіндегі полимерлер	Амилаза ферменттері арқылы ыдырайды	Глюкоза, CO_2 , H_2O

Полимерлі материалдың биоыдырауы келесі жағдайларда болуы мүмкін:

- беткі қабатта — сыртқы диффузиялық-кинетикалық аймақта, яғни қоршаған сұйық ортаға диффузиялық түрде қолжетімді қабатта. Дегенмен, материалдың қасиеттері, соның ішінде полимердің молекулалық салмағы, сыртқы қабат жойылғанға дейін осы аймақтан тыс өзгеріссіз қалады. Бұл процесс объектінің бетінің биоэрозиясына, яғни кедір-бұдырлардың, ойықтардың және т.б. пайда болуына әкеледі;



- полимер өнімінің көлемінде, сұйық биологиялық ортаның өнім массасына ену жылдамдығы полимердің ыдырау жылдамдығынан асып кеткен кезде, мысалы, биологиялық ортада өнімнің жоғары ісінуімен, ферменттерді қоса алғанда, биотрансформацияны күшейтетін факторлардың енуі жеңілдетілген кезде іске асады



- Полиэтилен оксиді сияқты тізбектерінде алифатты эфир топтары бар полимерлер де суда ериді. Суда еритін өнімдерді өндірістік материалдар ретінде табиғи полимерлерді: шар тәрізді ақуыздарды (альбуминдерді), фибриллярлық ақуыздардың төмен молекулалық фракцияларын (желатиндерді) және кейбір полисахаридтерді (декстран, альгин қышқылы және карбоксиметилцеллюлоза тұздары, крахмал және мукополисахаридтерді) пайдаланып та алуға болады. Көп жағдайда суда еритін полимерлер организмде ыдырап кететін биологиялық ыдырайтын дәрілік формаларды жасау және кейбір қаптама өнімдерін өндіру үшін қолданылады.

- Биологиялық ортаның әсерінен материалдың химиялық құрылымын өзгерту процестері жалпы алғанда биотрансформация (биореактивтілік) деп аталады. Биотрансформацияның ерекше жағдайы - биodeградация (макромолекулалық жүйелерге қатысты) - полимер негізінің химиялық ыдырауы, оның молекулалық салмағының төмендеуімен бірге жүреді. Биотрансформация нәтижесінде полимер ыдырауының бірнеше жолын анықтауға болады, соның ішінде сызықтық полимерлердің негізінің ыдырауы, негізін сақтай отырып, бүйір тармақтардағы реакциялар, полимер фрагменттерін сақтай отырып, кеңістіктік полимер құрылымдарының ыдырауы және кеңістіктік полимерлердің толық ыдырауы.