

УДК: 678.744.843

БІОРОЗКЛАДАЄМІ ПОЛІМЕРНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ УПАКОВКИ

Петриченко С.В., к.т.н.,

Гвоздев О.В., к.т.н.

Таврійський державний агротехнологічний університет

Тел. (0619) 42-13-06

Анотація – у статті вивчені можливі способи виробництва й склад полімерних упакувань, здатних до біодеструкції.

Ключові слова – пакування, полімери, екологія, біодеструкція.

Постановка проблеми. В останні роки виникли й почали практично реалізовуватися нові ідеї синтезу "екологічно чистих" полімерів і виробів з них. Мова йде про полімери й матеріали з них, здатні більш-менш швидко розкладатися у природних умовах. Зауважимо при цьому, що всі біологічні полімери, тобто полімери, синтезовані рослинами й живими організмами, до яких належать, у першу чергу, білки й полісахариди, тією чи іншою мірою піддані руйнуванню, каталізаторами якого є ферменти. Тут дотримується принцип: що створює природа, то вона здатна зруйнувати. Якби цей принцип не спрацьовував, то ті ж полімери, у величезних кількостях вироблені мікроорганізмами, рослинами й тваринами, після їхньої загибелі залишалися б на землі. Таке важко навіть собі уявити, тому що це був би фантастичний світовий смітник трупів усіх існуючих на землі організмів. На щастя, цього не відбувається, і високоефективні біологічні каталізатори - ферменти - роблять свою справу й успішно справляються із цим завданням.

Зовсім інша справа-синтетичні полімери, оскільки вони є для навколишньої нас природи прибульцями, що зовсім недавно з'явилися, і вона ще не виробила ефективних засобів і механізмів їх розкладання. Можна в найкращому разі розраховувати, що деякі ферменти, відповідальні за швидке й вибіркове руйнування природних органічних речовин, будуть робити те ж саме й відносно синтетичних полімерів, до складу яких входять відповідні функціональні групи. Звичайно, ефективність дії природних каталізаторів буде багаторазово знижена.

Аналіз останніх досліджень. Більшість полімерних матеріалів, що випускаються у цей час промисловістю, відрізняється винятково високою стійкістю до впливу мікроорганізмів. Саме із цієї причини

відпрацьовані полімери є джерелами забруднення навколишнього середовища. Саме тому потрібно створювати полімери, здатні до біодеструкції, які за своїми властивостями не відрізнялися б від звичайних полімерів.

Для скорочення часу утилізації відходів пластмас останнім часом розробляються й випускаються спеціальні типи полімерів з регульованим терміном служби. Як правило, це фото- і (або) біорозкладаємі полімери, які під дією світла, тепла, повітря й мікроорганізмів, що знаходяться у ґрунті, розкладаються до низькомолекулярних продуктів і асимілюються у ґрунті, включаючись у такий спосіб у замкнений біологічний цикл. Відмінною рисою цих полімерів є здатність зберігати споживчі властивості протягом усього необхідного періоду експлуатації й лише після закінчення цього періоду зазнавати фізико-хімічні й біологічні перетворення, що приводять до деструкції й руйнування.

Більша частина розроблених у цей час полімерів з регульованим терміном служби являють собою полімери, що фоторозкладаються, які, дякуючи присутності в них спеціальних груп або сполук здатні розкладатися у природніх умовах до низькомолекулярних полімерів, що поглинаються у подальшому мікроорганізмами атмосфери. Як правило, для додання полімерам здатності руйнуватися під дією світла використовують спеціальні добавки, або вводять до складу полімеру молекулярні світлочутливі групи. Для того, щоб такі полімери знайшли практичне застосування, вони повинні задовольняти певним вимогам:

- у результаті модифікації полімеру не повинні суттєво змінюватися його експлуатаційні характеристики;
- добавки, що вводяться у полімер, не повинні бути токсичними, оскільки полімери призначаються, у першу чергу, для виготовлення тари й упакування;
- полімери повинні перероблятися звичайними методами, не піддаючись при цьому розкладанню;
- необхідно, щоб вироби, отримані з таких полімерів, могли зберігатися й експлуатуватися тривалий час при відсутності прямих ультрафіолетових променів;
- час від виготовлення полімеру до його руйнування повинен бути відомим та варіюватися у широких межах;
- продукти розкладання полімерів не повинні бути токсичними.

Постановка завдання. Полімери, здатні до біодеструкції відіграють важливу роль у проблемі знищення відходів і необхідно зробити крок у бік "безвідхідної технології" або, якщо можна так назвати, "безвідхідних пластмас". Створюючи нові полімерні

матеріали, здатні до біодеструкції, потрібно враховувати усі недоліки вже існуючих біорозкладаємих полімерів, щоб вони не руйнувалися завчасно й ми напевно знали час та умови їх руйнування. Полімери, здатні до біодеструкції, повинні прийти взамін звичайним полімерам, які в природніх умовах розкладаються надзвичайно повільно й практично не піддаються дії мікроорганізмів повітря й ґрунту.

Основна частина. Розроблені в Канаді полімери, що фоторозкладаються, с торговою назвою «Еколіти» передбачають введення світлочутливих кетонних угруповань у полімер у процесі сополімеризації. Це забезпечує абсорбцію полімером ультрафіолетових променів з довжиною хвилі близько 335 нм і наступну деструкцію.

Біорозкладаємі матеріали можуть бути отримані також модифікацією природних полімерів, які за показниками міцності часто наближаються до пластмас. Так, у Японії практичне застосування знайшли щеплені співполімери крохмалю й метилакрилату, плівки яких використовуються у сільському господарстві для мульчування ґрунту. Плівки зі співполімеру певний час мають високі фізико-механічні показники, однак у природніх умовах швидко зазнають деструкції.

Американська фірма Warner - Lambert розробила новий полімерний матеріал Novolon, що складається тільки із крохмалю й води та є повністю біорозкладаємим. Цей полімер може перероблятися традиційними методами й за механічними властивостями займає проміжне положення між полістиролом і поліетиленом.

Фірмою Archer Daniels Midland (США) розроблені концентрати марки Polyclean на основі поліетилену для одержання біорозкладаємих плівок. Концентрат містить 40 % крохмалю та добавку, що окислює (залишкова кількість крохмалю у кінцевому продукті 5...6 %). Компонент, що окислює, діє як каталізатор не тільки при світлі, але й у темряві. Деструкція крохмалю полегшує доступ мікроорганізмів і кисню до поверхні полімеру, тобто спостерігається певний синергичний ефект.

Компанія ICI Americas Inc виробляє термопластик, що піддається природньому розкладанню. Він має властивості, подібні з поліпропіленом. Це лінійний полієфір (гідроксибутирам-3-гідроксивалерат), який виробляється шляхом ферментації цукру за допомогою бактерій *Alcfligenes eutrophys*. Розкладання цього матеріалу відбувається під дією мікроорганізмів, що перебувають у ґрунті, каналізації й на дні водойм.

У Німеччині випускається близько 8 тисяч тон на рік полімеру, здатного до біодеструкції за назвою Ecoflex, призначеного для

виробництва харчового упакування й сільськогосподарської плівки. Це композиція полістиролу із крохмалем або целюлозою, яка протягом 50 днів зазнає біодеструкції на 60 %, а через вісімдесят днів розкладається на 90 %.

У зв'язку з високим попитом на цей пластик, компанія *BASF* планує значно збільшити обсяги виробництва. Фахівці прогнозують збільшення попиту на подібні синтетичні біорозкладаємі матеріали до 100 тис. тон щорічно.

У США виробляється натуральний, здатний до повного розкладання полімер, який можна використовувати для створення різної продукції, у т.ч. упакування хлібобулочних виробів, харчових продуктів, обгортки для цукерок і ін. товарів широкого вжитку.

У Бельгії готуються випустити на ринок біорозкладаєму липку плівку. Передбачається, що вона стане популярною у супермаркетах для загортання фруктів, овочів, м'яса, риби, охолоджених напівфабрикатів та інших продуктів.

Суміші синтетичних полімерів із крохмалем є перспективними біорозкладаємими композиціями, які усе більше знаходять практичне застосування для виробництва екологічно безпечних пакувальних матеріалів.

Останнім часом увагу дослідників привертають полімерні матеріали, які здатні до біорозкладання у природних умовах. До таких матеріалів зокрема відносяться похідні целюлози: метилцелюлоза, натрієва сіль карбоксиметилцелюлози. Вони мають ряд переваг: є прекрасними структуроутворювачами, необхідними для формування виробу з полімерних матеріалів, крім того, похідні целюлози відносяться до природних полімерів, продукти біологічної деструкції яких не забруднюють навколишнє середовище.

Поліоксіалканоати (ПОА) за рядом фізико-хімічних властивостей подібні до широко застосовуваних, що випускаються у величезних кількостях, синтетичних полієфірів, які не руйнуються у природному середовищі (поліпропілен, поліетилен). Окрім термопластичності поліоксіалканоати мають оптичну активність, біорозкладаємість й біосумісність. Поліоксіалканоати різного складу різняться між собою за структурою й властивостями (гнучкість, кристалічність, температура плавлення й ін.). Нова технологія забезпечує одержання екологічно чистих полімерних матеріалів, що руйнуються у природному середовищі до кінцевих продуктів (води й діоксиду вуглецю) у якості заміни поліолефінів, що не руйнуються та акумулюються у середовищі (поліпропілену, поліетилену), одержуваних в екологічно важких процесах з нафти.

Виходячи із цього, одним із актуальних напрямків стає виробництво екологічно чистого біорозкладаємого упакування. Його

виготовляють на основі полімерів, які можуть руйнуватися у природніх умовах під впливом таких природніх факторів, як світло, температура, волога, а також при участі живих мікроорганізмів (бактерій, дріжджів, грибів і т.д.). При цьому високомолекулярні речовини розкладаються на низькомолекулярні, такі, як вода, вуглекислий газ і т.д. Таким чином, відбувається природній круговорот речовин, створений еволюцією й здатний підтримувати екологічну рівновагу в природі.

Такі біопластики можна одержувати двома способами: або на основі речовин органічної природи (олігосахариди, целюлоза, зерно, молоко і т.д.), або біотехнологічним шляхом. Зараз найбільше поширення одержало виготовлення біорозкладаємого упакування, засноване на введінні в синтетичний полімер речовин рослинного походження. Вони служать живильним речовинним середовищем мікроорганізмів, що приводить до порушення цілісності упакування й, відповідно, до його руйнування.

Сировиною для одержання цих речовин є картопля, буряк, тапіока, зернові й бобові культури, целюлоза (деревина, бавовник, лігнін) і ін.

У цей час значне місце у виробництві пакувальних матеріалів приділяється співполімеру етилену й вінілацетату. У нього в якості біорозкладаємого компонента вводиться крохмаль - відтворений природний полімер. Він добре розкладається під дією води й мікроорганізмів, не забруднюючи при цьому ґрунту. Для руйнування цього матеріалу були навіть запропоновані ефективні мікроорганізми-біодеструктори.

Також розроблена композиція полістиролу із крохмалем або целюлозою, яка використовується для випуску харчового упакування й сільськогосподарської плівки. Такий матеріал біорозкладається майже наполовину за 50 і, практично, повністю - через 80 днів.

До біопластиків, що саморуйнуються, відноситься співполімер оксибутирату й оксивалерату. Це поліоксіалканоати, які за своїми фізико-хімічними властивостями подібні з поліетиленом і поліпропіленом, але здатні до біодеградації. Так, для термопластичного біополімеру — поліоксибутирату створені спеціальні водородокислюючі мікроорганізми — водневі бактерії. Це полімери нового покоління, що мають високий ринковий потенціал, тому що в недалекому майбутньому вони зможуть замінити традиційні поліолефіни, що не руйнуються природою, завдяки тому, що вони здатні включатися у глобальні біосферні цикли. Це екологічно чисті полімерні матеріали, що розкладаються у природніх умовах до кінцевих продуктів, тобто до води й діоксиду вуглецю.

Перспективним є прагнення до одержання полімерних композицій, які легко розкладаються у ґрунті, наприклад, як газетний папір. Так, матеріали на основі полівінілового спирту здатні

біорозкладатися у гарячій і холодній воді. Полімери, виготовлені на основі молочного білка — казеїну, повністю руйнуються при компостуванні протягом 45 днів. Введення у ці полімери добавок рослинного походження дозволяє варіювати ступенем біодеградації у природних умовах від 1 до 2-х місяців.

Новим пакувальним матеріалом є еколін. Його одержують із поліетилену або поліпропілену з додаванням таких природних мінеральних наповнювачів, як вапняк або доломіт. Вміст наповнювача в композиті може становити до 50 %. Цей матеріал пройшов сертифікацію й у якості упакування може застосовуватися для харчових продуктів. Його перевагами є нетоксичність, дешева мінеральна сировина, менша витрата нафтопродуктів.

До перспективної належить й упакування з кукурудзи. Основну частину її зерна становить целюлоза, що утворюється за рахунок фотосинтезу. З кукурудзи виготовляють різноманітне упакування, наприклад, пляшки. Випускають і плівку, яку використовують не тільки як харчове упакування, але й застосовують в інших областях. Плівку можна робити й безпосередньо з кукурудзяного крохмалю, яким так багаті зерна цієї культури. Подібні пакувальні матеріали швидко й повністю розкладаються у природних умовах і навіть при спалюванні не виділяють шкідливих речовин.

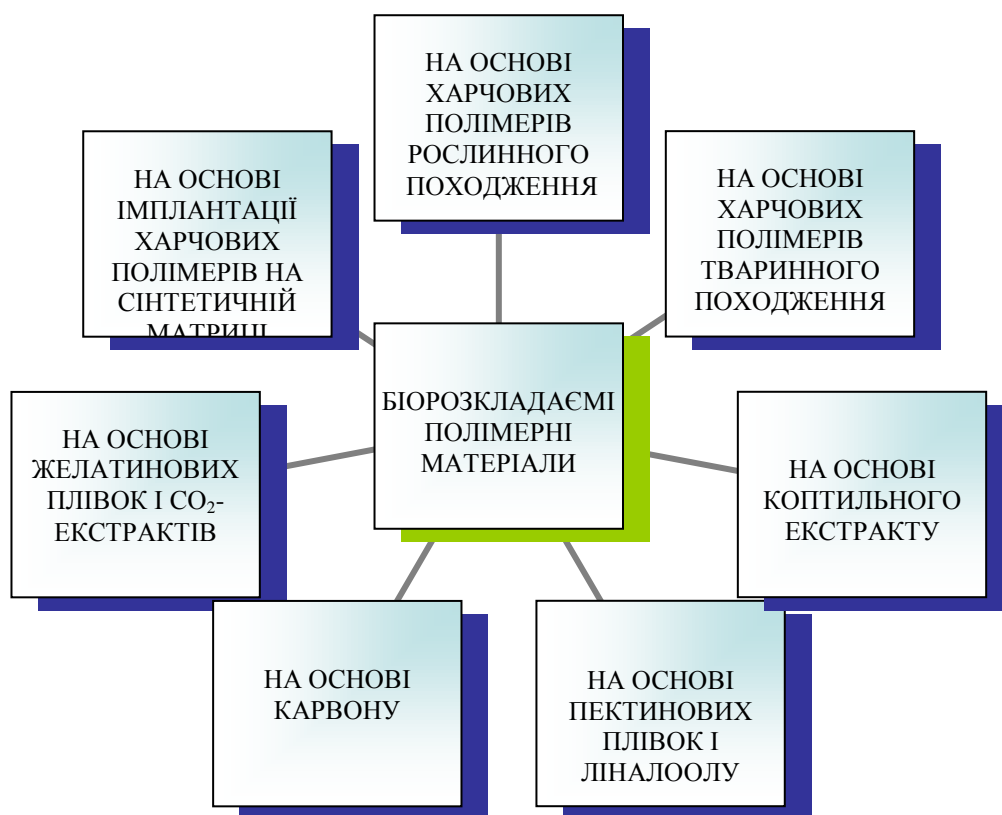


Рисунок – Класифікація біорозкладаємих полімерних матеріалів за методами виробництва.

Висновки. Пакувальні матеріали на основі колаген- і кератинутримуючої сировини досить перспективні й можуть використовуватися для упакування широкого ряду харчових продуктів.

Література:

1. *Ермилова И.А.* Биоповреждения промышленного сырья и материалов и их защита. Учеб. пособие. - Л.: ЛИСТ им. Ф. Энгельса, 1984. - 28 с.

2. *Ермилова И.А.* Теоретические и практические основы микробиологической деструкции химических волокон. - М.: Наука, 1991. - 248 с.

3. Биологические проблемы экологического материаловедения: сб. материалов. - Пенза: Научный совет по биоповреждениям РАН, 1995. - 108 с.

4. Методы определения биостойкости материалов: Сб. статей. - М.: Научный Совет по биоповреждениям АН СССР, 1979. - 202 с.

5. Микроорганизмы и низшие растения - разрушители материалов и изделий. - М.: Наука, 1979. - 225 с.

БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ УПАКОВКИ

С.Петриченко, А.Гвоздев

Аннотация - в статье изучены возможные способы производства и составы полимерных упаковок, способных к биодеструкции.

BIOLOGICAL EXPANSION POLYMERIC MATERIALS FOR PACKING

Petrichenko S., Gvozdev F.

Summary

The possible ways of manufacture and compositions of biodegraded polymeric packings have been studied in the article.