

А. А. Ольхов, А. Л. Иорданский, Г. Е. Заиков,
О. Ю. Емелина

БИОПЛАСТИКИ НА ОСНОВЕ ТЕРМОПЛАСТОВ: МЕХАНИЗМ БИОДЕГРАДАЦИИ

Ключевые слова: биопластики, биополимеры, полимерные композиционные материалы, биоразрушаемые материалы, биodeградация.

С ростом мирового производства полимерных материалов (ПМ) все более обостряются проблемы защиты окружающей среды от полимерных отходов, которыми являются использованные изделия из ПМ и отходы их производства. В статье дан анализ известных подходов к решению этих проблем с точки зрения эффективности.

Keywords: bioplastics, biopolymers, polymeric compositions-tional materials, biodegradable materials, biodegradation.

With the growth of world production of polymeric materials (PM) growing problem of environmental protection from the polymer of waste, which are used products from the PM and waste their production. The paper analyzes the well-known approaches to solving these problems in terms of efficiency.

Превалирующей областью потребления ПМ является производство тары, упаковки (гибкой и жесткой) и одноразовой посуды: около 40 % всего объема выпускаемых ПМ используются в качестве тары и упаковки пищевых (47 %) и непищевых (53 %) продуктов. Еще в середине 70-х годов прошлого века ПМ вышли по потреблению на третье место после стекла и бумажно-картонных материалов в этих областях применения. Но если стеклянная тара, как правило, находится в потребительском цикле, а бумажная подвергается разложению в естественных условиях, то упаковка из ПМ, составляющая более 40 % бытового мусора, практически «вечна» - она не подвергается разложению в течение 30–80 лет, и вопросы «как быть» и «что делать» с полимерным «мусором» становятся глобальной экологической проблемой. От решения проблемы полимерных отходов в значительной степени будет зависеть экологическая ситуация в мире в XXI столетии и, по всей видимости, темпы и направления развития производства ПМ. В противном случае человечество само себя зароеет полимерным «мусором» в виде отходов производства изделий из ПМ (отходы в виде отделенных литников, припусков на изготовление изделий и др.) и собственно использованных изделий из ПМ (в дальнейшем – отходов из ПМ).

В настоящее время известны и в большей или меньшей степени активно развиваются следующие методы управления отходами из ПМ:

- захоронение (хранение на свалках и компостирование);
- сжигание;
- пиролиз;
- вторичная переработка;
- создание биоразлагаемых (в природных условиях) материалов.

Эти методы имеют как преимущества, так и недостатки, иногда существенные. Так, например, захоронение отходов из ПМ – это временная мера, которая приводит к отчуждению больших территорий земли на многие десятилетия и, по сути, является перекладыванием сегодняшних проблем на плечи будущих поколений.

Сжигание и пиролиз отходов из ПМ кардинально не улучшают экологическую обстановку из-за большого числа вредных для живых организмов выбросов газов и аэрозолей.

Вторичная переработка (рециклинг) в определенной степени решает этот вопрос, но и здесь требуются значительные трудовые и энергетические затраты: отбор из бытового мусора полимерной тары и упаковки, разделение по виду ПМ, мойка, сушка, измельчение и только затем переработка в конечное изделие.

Для активизации направления по рециклингу отходов из ПМ в ряде стран принимаются законодательные нормативы по обязательному сбору и переработке полимерной тары и упаковки. Например, директивы ряда стран Западной Европы предусматривают применение не менее 15 % вторичных ПМ при изготовлении полимерной упаковки, а в Германии эта квота составляет 50 % и должна увеличиться до 60 %. Некоторые специалисты считают, что это технически невозможно, так как только для транспортных и непищевых упаковок возможно применение до 25% вторичных ПМ, но не для пищевых продуктов. Следует отметить, что и ситуация с себестоимостью изделий, полученных из смеси первичного и вторичного ПМ, неоднозначна. С одной стороны, во всем мире наблюдается постоянный рост стоимости первичных ПМ, с другой стороны, дополнительные расходы на сбор и вторичную переработку отходов из ПМ в целом могут приводить к удорожанию исходных смесевых ПМ, а их качество оказывается, как правило, ниже, чем у первичных ПМ. К тому же психологически не каждый потребитель согласен использовать изделия из подобных, хотя и сертифицированных, ПМ (например, в качестве пищевой упаковки).

Даже если допустить, что значительная часть тары и упаковки из ПМ будет использована вторично, возникает вопрос, какая кратность переработки является допустимой, после чего все же наступит время решения этой проблемы другим путем. В любом случае экологическая обстановка в окружающем мире все более обостряется и не в последнюю очередь – из-за накопления полимерного «мусора».

Радикальным решением этой проблемы, по мнению специалистов, является создание и освоение широкой гаммы ПМ, способных под действием факторов окружающей среды саморазлагаться через заданный промежуток времени на безвредные для живой и неживой природы компоненты. Именно биоразлагаемость высокомолекулярных соединений и будет тем приоритетным направлением разработки, которое позволит исключить значительное число проблем управления отходами из ПМ.

С терминологической точки зрения следует заметить, что в литературных источниках встречаются различные определения одного и того же в принципе понятия – «биоразложение», «биоразрушение», «биодеструкция» и «биodeградация» ПМ, из которых для однозначности в настоящей статье выбрано наиболее принятое – «биоразложение».

Оценка сложившейся ситуации по разработке и освоению биоразлагаемых ПМ позволяет выделить два основных направления развития поисковых и прикладных работ в этой области:

разработка собственно биоразлагаемых ПМ на основе воспроизводимых источников сырья природного происхождения (в дальнейшем – природных ПМ или биополимеров) - крахмала, хитозана, полигидроксикарбонатов, производных целлюлозы и др.;

придание биоразлагаемости промышленным высокомолекулярным синтетическим материалам.

В последние годы во всем мире все более активно развивается направление получения биополимеров на основе воспроизводимого растительного и животного сырья. Основными сырьевыми источниками для производства изделий из полимеров, способных к последующему регулируемому биоразложению в природе, являются молочная кислота, гидроксикарбонаты, производные целлюлозы, хитозана, крахмала и др. Под воздействием микроорганизмов воды и почвы эти полимеры разлагаются главным образом на углекислый газ и воду [1, 2].

Изделия на основе хитозана получают из сырья в виде дробленки панцирей и других частей морских крабов, креветок и т.п. Производство изделий из целлюлозы и производных на ее основе насчитывает уже более ста лет.

Одним из важнейших достоинств применения биополимеров взамен синтетических является возможность использования в качестве сырья постоянно воспроизводимых в природе веществ и продуктов, таких как сахар и отходы его производства, в отличие от нефти, угля и газа, имеющих ограниченный запас в природе.

Изделия из полилактида (ПЛА) - прозрачного термопласта, который является продуктом поликонденсации молочной кислоты, - разлагаются в компосте в течение одного месяца и немногим дольше в морской воде. Важным достоинством ПЛА является возможность его переработки на традиционном оборудовании. Из ПЛА формуют одноразовую посуду, пленки, волокна, имплантаты для медицины [3].

При добавлении соответствующего пластификатора ПЛА становится эластичным и может конкурировать по свойствам с полиэтиленом (ПЭ), полипропиленом (ПП) или пластифицированным поливи-

нилхлоридом. Срок службы полимера увеличивается с уменьшением размера мономерного звена в его составе, а также после ориентационной вытяжки, вызывающей рост модуля упругости и термостабильности ПЛА. Путем ферментации декстрозы кукурузы американская компания Cargill Inc. освоила производство ПЛА под товарным знаком Eco-Pla, листы из которого сравнимы по ударопрочности с полистиролом (ПС). Пленки обладают высокой прочностью, прозрачностью, блеском, низким коэффициентом трения и хорошей свариваемостью.

Однако ПЛА не лишен недостатков, основным из которых является способность к набуханию и растворению при длительном контакте с водой. Причем, чем выше температура, тем быстрее протекают данные процессы. Еще одним недостатком, сдерживающим широкое внедрение ПЛА, как полимера бытового и общетехнического назначения, является его высокая стоимость.

Другим примером полимеров природного происхождения, способных быстро разлагаться под действием микроорганизмов почвы и воды, являются полигидроксикарбонаты – производные полиоксимасляной кислоты. Наиболее перспективным в настоящее время полимером этой группы является поли-3-оксибутират или полигидроксибутират (ПГБ), открытый микробиологами еще в 1925 г. В природе этот полимер синтезируется некоторыми видами микроорганизмов и играет роль внутриклеточного энергетического резерва, подобно гликогену и полифосфатам в других микроорганизмах. Полимер находится в цитоплазме клеток микроорганизмов в виде гранул и обычно составляет более 40 % от их веса в сухом состоянии [4].

Характерными свойствами бактериального ПГБ являются его оптическая активность, термопластичность, пьезоэлектрические свойства, способность к «чистому» биоразложению, в результате которого полимер полностью превращается в двуокись углерода и воду. Изделия из этого полимера можно получать как из расплава, так и из его растворов в органических растворителях - пиридине, диоксане, NaOH, высших спиртах, камфоре и хлороформе, в котором, впрочем, ПЛК ограниченно растворим. Полимер практически нерастворим в воде, эфире, низших спиртах, ацетоне, которые используются в качестве осадителей ПГБ из его растворов. ПГБ обладает целым рядом полезных свойств – биосовместимостью с живыми организмами, тромборезистентностью, хорошими упруго-прочностными свойствами.

Способность ПГБ к биоразложению является определяющим свойством, на котором основано его широкое применение как в чистом виде, так и в виде компонента смесей и сополимеров на его основе. Поэтому изделия, изготовленные из ПГБ, являются экологически чистыми и не требуют специальной их утилизации после использования. Кроме того, привлекательна возможность захоронения изделий из ПГБ после их использования в почве или морской воде, где обеспечивается их полное биоразложение, что исключает загрязнение окружающей среды.

Сам процесс биосинтеза практически не дает побочных продуктов, которые не могли бы быть так

или иначе использованы, т.е. производство ПГБ является безотходным. Экологический аспект этих работ настолько важен, что за рубежом ПГБ наряду с некоторыми другими биополимерами уже относят к стратегическим материалам. Низкая энергоемкость процесса синтеза также уникальна и заслуживает внимания в условиях энергетического кризиса.

В мировой практике в настоящее время ПГБ нашел свое применение в медицине в качестве рассасывающихся шовных нитей, повязок и тампонов, пластин и стержней в ортопедии. В виде пленочного материала может использоваться для упаковки и хранения пищевых изделий, для пролонгированного действия лекарственных препаратов, стимуляторов роста растений, минеральных удобрений, для чего из ПГБ изготавливаются капсулы. Капсулирование (обволакивание) этим полимером семян злаковых растений, предназначенное для их предпосевной обработки, позволяет локализовать на семенах жизненно необходимые вещества, защитить семена от воздействия низкой температуры, а также снизить в 4 раза нормы посева и повысить всхожесть семян и урожайность на 7-10 %.

Благодаря быстрой биодеструкции в желудочно-кишечном тракте млекопитающих, ПГБ может использоваться для изготовления сеновязального шпагата взамен применяемого в настоящее время ПП.

Целесообразность использования ПГБ определяется и тем, что по своим технологическим свойствам он практически не отличается от синтетических термопластов и потому может перерабатываться на стандартном промышленном оборудовании химических заводов, где осуществляется формование нитей, пленок и других изделий из ПМ. В промышленности ПГБ может находить применение в производстве при создании биоразлагаемых полимерных композиций с регулируемым сроком эксплуатации.

Таким образом, из вышеизложенного видно, что открываются широкие возможности для использования ПГБ в различных сферах, что, несомненно, будет стимулировать повышенный спрос на этот полимер и дальнейшие его исследования.

Однако синтез биополимеров на сегодняшний день является дорогостоящим, поскольку связан со сложной технологией отмывки полимера. В связи с этим особое внимание в настоящее время разработчики биополимеров уделяют вопросам удешевления продукции за счет создания высокопроизводительных технологических процессов и/или использования биополимеров в качестве компонентов для придания специальных свойств традиционным материалам, например, для получения саморазлагающихся многокомпонентных или, иначе, - биосинтетических ПМ (БСПМ), которые создают, как правило, из смесей природных и синтетических полимеров с последующим использованием традиционных технологий формирования изделий из наполненных ПМ.

Биоразлагаемые биосинтетические ПМ (БСПМ)

Поскольку изделия из природных биополимеров, относительно легко и быстро разлагаемых в условиях окружающей среды по мере истечения срока

их эксплуатации, являются относительно дорогими, и объем их производства несопоставим с потребностью и производством синтетических полимеров, наиболее актуальной в настоящее время задачей является создание композиций (смесей) из синтетических (полученных главным образом из нефти) и природных (органических и неорганических) материалов - БСПМ, в которых непрерывной (матричной) фазой является синтетический полимер.

1. Основные стадии биоразложения БСПМ

На основании многочисленных исследований таких систем были установлены следующие последовательные стадии биодеструкции изделий из БСПМ.

Первоначальное образование микротрещин и последующее разрушение изделий на фрагменты. Механизм этих процессов основан на фотодеструкции компонентов системы под воздействием ультрафиолетового (УФ-) излучения с образованием радикалов, которые в свою очередь активируют фотоокислительные процессы в ПМ [5, 6].

Крупные и мелкие фрагменты изделия при попадании в почву подвергаются интенсивному воздействию микроорганизмов. Образованию колоний микрогрибов способствует биоконтакт, входящий в состав ПМ. В процессе обрастания фрагментов БСПМ почвенными микроорганизмами происходит деструкция БСПМ и существенное падение их прочности. и лишь немного эродируют по поверхности. Микробные ферменты и метаболиты вместе с водой и химическими компонентами почвы вызывают дальнейшую биодеструкцию остатков изделия [7].

Под действием ферментативных систем, имеющихся в живых организмах, полимерные фрагменты вовлекаются в гидролитические и окислительно-восстановительные реакции, в результате которых продолжается образование новых свободных радикалов. Благодаря им интенсивно разрушаются макромолекулы синтетического полимера, в результате чего существенно понижается его молекулярная масса.

Фрагменты синтетического полимера с пониженной до 5 000 молекулярной массой и ниже могут усваиваться некоторыми почвенными микроорганизмами с выделением CO₂, H₂O и других соединений, являющихся в свою очередь питательной средой для микрофлоры почвы.

Для активации и ускорения стадии фотодеструкции БСПМ часто используют соли металлов переменной валентности (меди, железа и др.). При попадании на эти вещества УФ- излучения происходит образование подвижных радикалов, которые вступают во взаимодействие с полимерными цепями, разрывая их. Дальнейшая деструкция полимера происходит по цепному свободно-радикальному механизму [8, 9].

Однако, как было установлено авторами настоящей публикации, ПГБ сочетает в себе две функции: инициатора-ускорителя фотодеструкции основного (матричного) полимера, а также компонента, способствующего развитию колоний микрогрибов на поверхности изделия. В зависимости от содержания

и активности компонентов из группы биоразлагаемых природных полимеров (см. п. 2 настоящей статьи) на первой стадии можно регулировать время и интенсивность процессов разрушения изделия, в подтверждение чему был проведен следующий эксперимент, в котором объектом исследований были выбраны пленки из ПЭНП и на основе ПЭНП, предназначенные главным образом для покрытия парников и теплиц и служащие одним из основных источников загрязнения окружающей среды [7, 10-12].

Образцы пленок из чистого (ненаполненного) ПЭНП и из БСПМ (ПЭ + ПГБ) с различным содержанием ПГБ (от 2 до 90 %) выдерживали в течение различного времени в камере искусственной погоды при условиях, моделирующих естественные природные факторы – влажность, воздух, солнечное излучение, температурный режим.

Косвенным признаком и характеристикой степени биоразложения сравниваемых ПМ служило разрушающее напряжение при растяжении пленок. Было установлено, что при введении всего лишь 8 % ПГБ в полиэтиленовую матрицу наблюдается гораздо более резкое падение прочности пленок из БСПМ, чем из чистого ПЭ (рис. 1), что можно объяснить более интенсивным влиянием на БСПМ совместного действия кислорода воздуха и УФ излучения, причем воздействие последнего является доминирующим вследствие нестойкости ПГБ к УФ излучению.

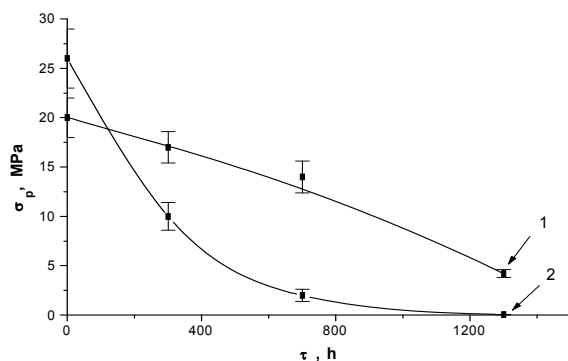


Рис. 1 – Зависимость разрушающего напряжения (σ_p , МПа – МПа) при растяжении пленок из ПЭНП (1) и из смеси ПЭНП (92 % масс.) и ПГБ (8 % масс.) (2) от времени старения (τ , ч – час.)

Заметное влияние фазы ПГБ в смесях проявляется уже при фотоокислении с экспозицией 200 ч и более. При старении пленок из БСПМ в течение 900–1400 ч наблюдается практически полная деструкция БСПМ, проявляющаяся в распаде пленок на фрагменты с размерами от 10 до 1000 мкм в зависимости от содержания ПГБ (от 4 до 32 %), в то время как пленки из чистого ПЭ и с 2 %-ным содержанием ПГБ сохраняли свою целостность.

Следует также отметить, что начальная прочность пленок из БСПМ при растяжении (около 26 МПа) была даже несколько выше, чем у чистого ПЭ (около 20 МПа). Падение же прочности смесевых пленок уже на начальном периоде фотоокисления свидетельствует о преимущественном прохождении в полиэтиленовой матрице процессов деструкции, а не сшивания.

После комплексного климатического воздействия (O_2 , H_2O , УФ-излучение) образование микротрещин наблюдается на поверхности лишь пленок из БСПМ, причем средняя длина микротрещин при прочих равных условиях увеличивается с ростом относительного содержания ПГБ.

Таким образом, в итоге первоначального акта разрушения изделий из БСПМ под воздействием УФ излучения, кислорода и воды в почву попадают частицы материала, которые подвергаются в дальнейшем воздействию микроорганизмов почвы (стадия 2). Причем гораздо интенсивнее деструктируют предварительно фотоиницированные пленки.

Размеры спор микроорганизмов и почвенных бактерий меньше характерных размеров трещин на поверхности фрагментов изделий. Поэтому наличие поверхностных микротрещин способствует проникновению внутрь материала спор микроорганизмов и бактерий почвы, которые, ассимилируя ПГБ, развиваются на фрагментах отработавших свой срок изделий, выделяя при этом различные метаболиты, ферменты и другие продукты, являющиеся в свою очередь химически агрессивными для ПЭ средами и существенно ускоряющие в дальнейшем процессы окислительной деструкции полиэтиленовой матрицы (до значения молекулярной массы, равной 5 000 и ниже). Об этом свидетельствуют размеры микрофрагментов изделий, соизмеримые с размерами частиц почвы, что способствует их полной дальнейшему разложению.

Резкой активизации процесса образования колоний микроорганизмов на поверхности смесевых пленок способствует их предварительное климатическое воздействие и, прежде всего, фотоиницирование (рис. 2), после которого степень разрастания колоний микроорганизмов на пленке с содержанием ПГБ всего лишь 4-8 % аналогична таковой у нефотоиницированной смесевой пленки, но с гораздо более высоким содержанием ПГБ (около 75 %).

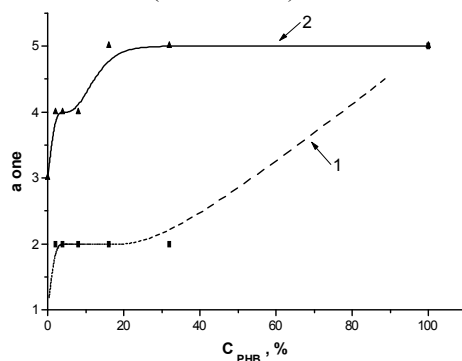


Рис. 2 – Зависимость грибостойкости ПЭНП/ПГБ пленок (в Баллах) от содержания ПГБ (%): 1 – для исходных; 2 – для фотоиницированных в течение 600 часов пленок

Заключение

Направление биоразлагаемых ПМ и, в первую очередь, БСПМ на основе природных саморазлагаемых и разлагающих основной синтетический полимер ингредиентов интересно прежде всего полной воспроизводимостью и практической неограниченностью сырья, что становится все более перспектив-

ным в связи с интенсивным расходом во всем мире источников сырья (нефть и газ) для производства традиционных синтетических полимеров. Основной задачей исследователей биоразлагаемых ПМ является обеспечение необходимого уровня стоимости, а также технологических и эксплуатационных свойств на уровне, близком или соответствующим синтетическим полимерам.

Растет потребность в биоразлагаемых ПМ, о чем свидетельствует то, что в экономически развитых странах, например, достаточно большая доля одноразовой упаковки уже производится из подобных материалов. Создаются новые направления и проводятся исследования по разработке широкого ассортимента материалов на основе различных видов крахмалов, лигнинов, белков, целлюлозы, полиоксиданов и полилактоидов.

Литература

1. *Biodegradable polymers for industrial applications* / Ed. By R. Smith. CRC Press, 2005. 532 pp.
2. *Degradation and Stabilization of Polymers (Theory and Practice)*. Ed. Zaikov G.E. Nova Sci. Publ. Inc. N-Y. 1995. 375 pp.

3. *Biodegradable polymers: prospects and progress*. Ed. Kumai G.S. Marcel Dekker, Inc., New-York and Basel publ. 1987. 116 pp.
4. А.Л. Иорданский, Ю.Н. Панкова, Р.Ю. Косенко, А.А. Ольхов, В.Б. Иванов, С.В. Власов, А.Л. Иорданский. *Химическая и биологическая кинетика. Новые горизонты*. Т.1. Химия, Москва, 2005, с. 640 – 657.
5. А.А. Ольхов, В.Б. Иванов, С.В. Власов, А.Л. Иорданский. *Пластические массы*, 6, 19- 21 (1998).
6. A.A. Olkhov, L.S. Shibryaeva, A.L. Iordanskii, G.E. Zaikov. *Journal of Applied Polymer Science*. **92**, 3, 1392-1396 (2004).
7. Пат. RU 2444544 C2 (2012).
8. В.Я. Шляпинтох, *Фотохимические превращения и стабилизация полимеров*. Химия, Москва, 1979. 344 с.
9. Б. Ренби, Я. Рабек *Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров*. Мир, Москва, 1978. 675 с.
10. А.А. Ольхов, В.Б. Иванов, Е.Ю. Хавина, С.И. Войнов. *Пластические массы*, 1, 31-33 (2008).
11. Л.С. Шибряева, А.А. Ольхов, Ю.В. Тертышная. *Пластические массы*, 9, 49-57 (2010).
12. A.A. Olkhov, A.L. Iordanskii, G.E. Zaikov, L.S. Shibryaeva, I.A. Litvinov, S.V. Vlasov. *Journal of the Balkan Trybological Assoc.*, **7**, 1, 84-91 (2001).

© **А. А. Ольхов** - доцент, Российский экономический университет имени Г.В. Плеханова; Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, aolkhov72@yandex.ru; **А. Л. Иорданский** – проф., зав. лаб. Института химической физики им. Н.Н. Семенова РАН; **Г. Е. Заиков** – д-р хим. наук, проф. каф. технологии пластических масс КНИТУ; **О. Ю. Емелина** – асс. той же кафедры.

© **А. А. Ol'khov** - assistant professor, Plekhanov Russian University of Economics, Moscow, Russian Federation; Semenov Institute of Chemical Physics RAS, Moscow, Russian Federation, aolkhov72@yandex.ru; **A. L. Iordanskii** - Prof., Head of the Laboratory N.N. Semenov Institute of Chemical Physics, RAS; **G. E. Zaikov** - professor, department of technology of plastic materials, Kazan National Research Technological University, Kazan, Russian Federation; **O. Yu. Emelina** - assistant, Department of technology of plastic materials, Kazan National Research Technological University, Kazan, Russian Federation.