

ПОЧАНИН Ю. С.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ

16+

Юрий Степанович Почанин

Использование биоразлагаемых материалов

http://www.litres.ru/pages/biblio_book/?art=61220918

SelfPub; 2020

Аннотация

В данной работе приведена классификация биопластиков, полученных из ископаемого и природного сырья. Рассмотрены механизмы биоразложения природных и синтетических биоразлагаемых полимеров. Рекомендованы пути создания композиционных материалов на основе природных полимеров: крахмала, целлюлозы, хитозана или белков, а также использование пластификаторов и различных добавок, в том числе оксибиоразлагаемых, ускоряющих их распад. Рассмотрены основные испытания биоразлагаемых полимеров. Дана характеристика основных промышленно выпускаемых упаковочных биоразлагаемых материалов фирмами ведущих стран мира. Данная работа будет полезна для студентов и специалистов, занимающихся исследованием и применением полимерных биоразлагаемых материалов для изготовления изделий и упаковок в различных отраслях промышленности, в медицине и утилизацией отходов после их использования.

Содержание

ИЗГОТОВЛЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИМЕРОВ	4
ГЛАВА 2. КЛАССИФИКАЦИЯ БИОПЛАСТИКОВ	15
ГЛАВА 3. МЕХАНИЗМ РАЗРУШЕНИЯ БИОПОЛИМЕРОВ	34
Конец ознакомительного фрагмента.	48

ИЗГОТОВЛЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИМЕРОВ

Введение

Рост производства и потребления полимеров – одно из основных направлений развития мировой экономики. В последние годы темпы роста производства полимерных материалов неуклонно возрастают. Вместе с тем остро встает проблема утилизации полимерных отходов после истечения срока эксплуатации материалов и изделий, получаемых на их основе. До настоящего времени наиболее распространенным методом ликвидации полимерных отходов является компостирование. Однако синтетические полимеры инертны к воздействию факторов окружающей среды и практически не разлагаются в естественных условиях. В этой связи в мире все большее внимание исследователей привлекает задача придания биоразлагаемости синтетическим полимерным системам, которые охраняли бы свои потребительские свойства в течение срока эксплуатации, а по его истечении подвергались бы при определенных условиях физико-химическими биохимическим превращениям, ускоренно разру-

шаясь и разлагаясь на безвредные для природы компоненты. Биоразлагаемые полимеры получают как естественным, так и синтетическим путем и в основном состоят из сложноэфирных, амидных и простых эфирных функциональных групп. Их свойства и механизм разрушения определяются их точной структурой. Эти полимеры часто синтезируются реакциями конденсации, полимеризацией с раскрытием цикла и металлическими катализаторами. Существует множество примеров и применений биоразлагаемых полимеров. Биоразлагаемые полимеры представляют значительный интерес для различных областей, включая медицину, сельское хозяйство и упаковку. Также прилагаются значительные усилия по замене материалов, полученных из нефтехимии, материалами, которые могут быть изготовлены из биоразлагаемых компонентов. Одним из наиболее часто используемых полимеров для упаковки является полимолочная кислота, PLA. В отличие от большинства пластмасс, биоразлагаемые полимеры могут расщепляться в условиях окружающей среды с помощью микроорганизмов, таких как бактерии или грибки. Полимер, как правило, считается полностью биоразлагаемым, если вся его масса разлагается в почве или воде за период в шесть месяцев.

Данная работа будет полезна для студентов и специалистов, занимающихся исследованием и применением полимерных биоразлагаемых материалов для изготовления изделий и упаковок в различных отраслях промышленности, в

медицине и утилизацией отходов после их использования.

ГЛАВА 1. МИРОВОЙ РЫНОК БИОМАТЕРИАЛОВ

Мировое потребление биоразлагаемых пластиков развивается высокими темпами. Среднегодовой рост составляет 27%. В период с 2012 по 2016 г. потребление выросло в 2.7 раза, рис.1. Контейнеры, пленки и пеноматериалы, изготовленные из биоразлагаемых полимеров, используются для упаковки мяса, молочных продуктов, выпечки и пр.

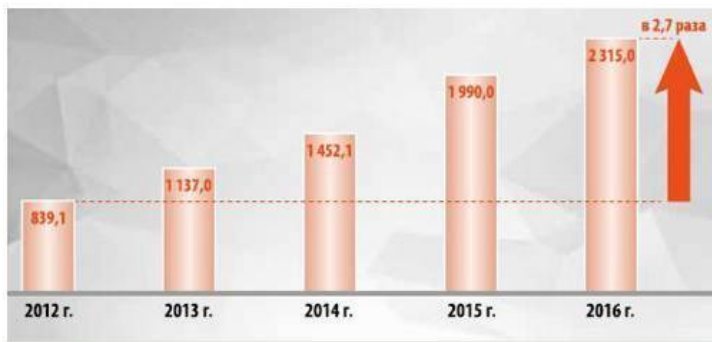


Рис.1. Мировое потребление биоразлагаемых пластиков

Другим наиболее распространенным применением являются одноразовые бутылки и стаканчики для воды, молока, соков и прочих напитков, тарелки, миски и поддоны. Еще одним рынком сбыта для таких материалов является производство мешков для сбора и компостирования пище-

вых отходов, а также пакетов для супермаркетов. Развивающимся применением этих полимеров является рынок сельскохозяйственных пленок и медицинских изделий. В настоящее время биопластики составляют примерно 1% от 335 млн тонн пластика, производимых ежегодно. Согласно последним данным Европейского института биопластиков (European Bioplastics), рис. 2, и научно-исследовательского института [nova-Institute](#) (Хюрт, Германия), которые являются ведущими организациями в области исследования биополимеров, глобальные производственные мощности по выпуску биопластиков увеличатся примерно с 2,11 млн тонн в 2018 году до приблизительно 2,62 млн тонн в 2023 году. В число биоразлагаемых полимеров входят: крахмальные смеси, PLA – полимолочная кислота, PBAT – полибутилен адипат/терефталат, PBS – полибутилен сукцината, PHA – полигидроксиалканоаты. По оценкам экспертов, производственные мощности PHA увеличатся в четыре раза в течение следующих пяти лет. Кроме того, удвоятся производственные мощности PLA к 2023 году. PLA является отличной заменой для PS (полистирола), PP (полипропилена) и ABS (акрилонитрилбутадиенстирола). Перспективна разработка PEF (полиэтиленфураноата), нового полимера, который, как ожидается, появится на рынке в 2023 году. PEF сопоставим с PET, но на 100 % состоит из биологического сырья и имеет превосходные барьерные и термические свойства, что делает его идеальным материалом для упаковки напитков, пище-

вых и непродовольственных товаров. Также ожидается, что к 2023 году на рынок в коммерческом масштабе с сильным потенциалом роста благодаря применению в широком спектре секторов выйдет РР (полипропилен) на биологической основе.

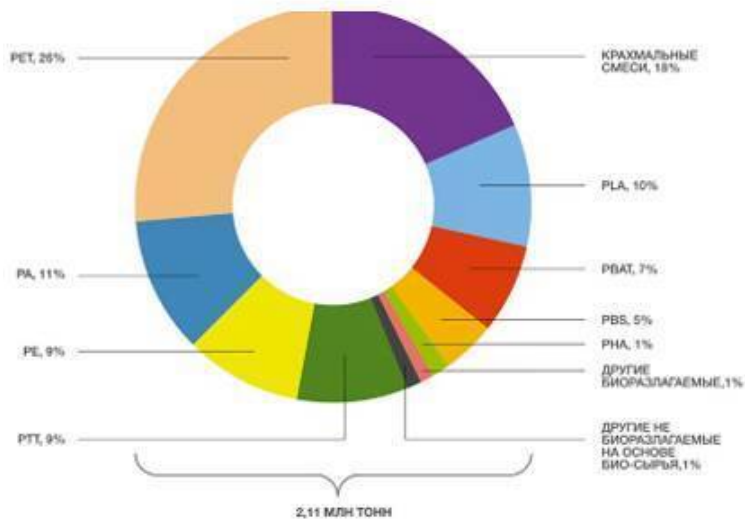


Рис.2. Глобальные производственные мощности биопластиков в 2018 г

PUR на биооснове (полиуретаны) – это еще одна важ-

ная группа полимеров, которые имеют огромные производственные мощности с хорошо развитым рынком. Сегодня существует «биопластичная» альтернатива практически для любого обычного пластикового материала соответствующего применения. В зависимости от материала, биопластмассы имеют те же свойства, что и обычные пластмассы, и предлагают некоторые преимущества, такие как уменьшенный углеродный след или дополнительные варианты управления отходами, как, например, промышленное компостирование. Биопластмассы используются в различных секторах: от упаковки, продуктов питания, бытовой электроники, автомобилестроения, сельского хозяйства и игрушек до текстиля и ряда других, рис.3. В структуре потребления крупнейшей областью применения биопластмасс является упаковка. В 2018 году данный сектор составлял почти 65 % (1,2 млн тонн) от общего рынка биопластиков. Для получения гибкой упаковки среди полимеров на биооснове наиболее распространенный тип – материалы на основе крахмалов. За ним по частоте использования следует PBAT (полибутилен адипат/терефталат), PLA и PBS (полибутилен сукцинита). Для получения гибкой упаковки среди полимеров на биооснове наиболее распространенный тип – материалы на основе крахмалов. За ним по частоте использования следует PBAT (полибутилен адипта/терефталат), PLA и PBS (полибутилен сукцинита). Европа занимает первое место в области исследований и разработок биопластиков. Здесь выпускается около

пятой части от мирового объема подобных материалов. К 2023 году доля биопластика, изготовленного в Европе, достигнет 27%, что обусловлено недавно принятой политикой в таких странах, как Италия и Франция.

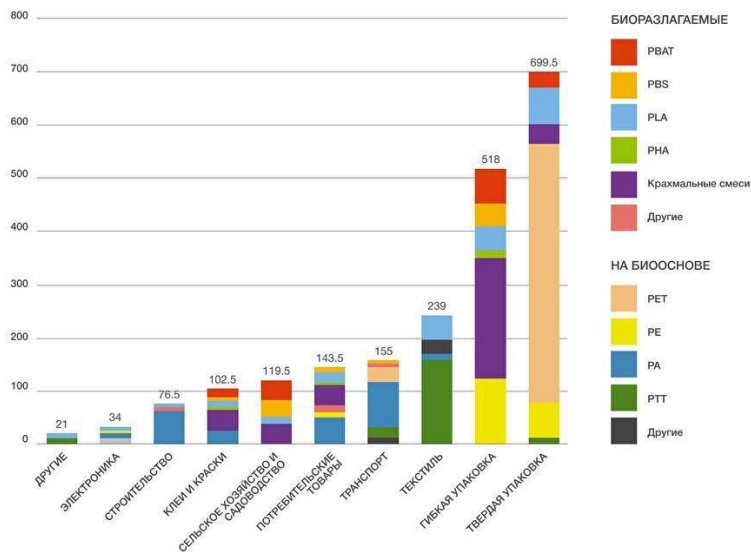


Рис.3. Использование биопластмасс в различных секторах

Наибольшей популярностью пользуется биопластик на основе природных полимеров – крахмала и целлюлозы (из сахарного тростника и кукурузы). Биопластик из кукурузы производят компании Metabolix, Nature Works, CRC и

Novamont. Из сахарного тростника материалы производят предприятия Braskem. Компания Arkema в качестве сырья использует касторовое масло. Rodenburg Biopolymers получает биопластик из картофеля.

Голландские дизайнеры Эрик Кларенбик и Мартжи Дрос изобрели способ получения биопластика из водорослей. Их технология превращает водоросли в жидкое сырье, из которого посредством 3D-принтера можно печатать трехмерные пластиковые объекты.

Финская фирма Partic выпускает материал для пакетов на основе целлюлозы и биопластика под одноименной маркой. Материал Partic представляет собой что-то среднее между бумагой и пластиком. Фирму патронирует финский Фонд инвестиций в инновации.

Основанная в 2014 году в Индонезии компания Avani Eco создает продукцию из альтернативных пластику биоразлагаемых материалов. В частности, это пакеты из корня маниоки, которые якобы разлагаются в воде за несколько минут, а также пищевые контейнеры из сахарного тростника, посуда из PLA и кукурузного крахмала. Avani Eco – ведущий поставщик альтернативной упаковки в Юго-Восточной Азии.

Пластик из водорослей придумали в Израиле ученые Тель-Авивского университета. Микробы вида *Haloferax mediterranei* питаются водорослями *Ulva lactuca*. Побочным

продуктом их жизнедеятельности является вещество полигидроксиалканоат, которое используется для производства пластмасс. Водоросли можно выращивать прямо в океане, на любой свободной территории, не занимая полезных земель. Согласно доступной [информации](#), новый материал достаточно быстро разлагается в земле (в течение двух лет) и сравнительно недорог в производстве.

В 2012 году [сообщалось](#), что ученые все того же университета Тель-Авива создали суперпрочный биоразлагаемый полипропилен, который может заменить металл и прочие материалы в бытовых товарах.

Компания JIG Biodegradable Product (Китай) производит и продает биоразлагаемые материалы на основе крахмала (получаемого из таких растений, как кукуруза, картофель, маниока, батат). Материалы могут использоваться в аграрной, пищевой и других отраслях промышленности. Биоразлагаемые продукты JIG BioPlast были экспонированы в Малайзии, Франции, США и произвели сенсационный эффект. Позже были заключены долгосрочные договоры на поставки с иностранными предприятиями из Франции, Японии, Малайзии, Саудовской Аравии и других стран мира. Чилийские ученые [изобрели](#) пакет на основе известняковых пород камня, который разлагается в холодной воде за несколько минут. В научно-исследовательском центре IRIS (Барселона, Испания) [создан](#) биоразлагаемый пластик, сырьем для которого

послужила молочная сыворотка, которая, как известно, является побочным продуктом при производстве сыров.

Японские ученые [создали](#) биоразлагаемый пластик из водорослей и орехов. Особенностью нового материала является его способность выдерживать температуру до 120°C. Это примерно вдвое больше, чем показатели другого биоразлагаемого пластика – полилактида. Основными компонентами нового пластика являются парамилон (разновидность полисахарида, который накапливается в клетках исключительно представителей эвгленовых), а также жирные кислоты, полученные из скорлупы орехов кешью. Разработкой нового способа получения биопластика занимались Национальный институт прогрессивной промышленной науки и технологий, Университет Миядзаки и одна из крупнейших телекоммуникационных компаний страны – NEC.

Первопроходцем в сфере биополимеров, ведущим исследования с 1989 года, является компания Novamont (Италия). Недавно за создание растительного пластика Mater-Bi она была удостоена европейской премии «Изобретатель года». Этот пластик создан из комплекса крахмала (полученного из кукурузы, выращенной в Италии) и биоразлагаемых полимерных агентов, которые формируют разнообразные молекулярные сверхструктуры с широкой сферой применения. Другие компоненты включают в себя целлюлозу и полиэферы из растительных масел в материале нового поколения Origio-Bi. Продукт прошел строгие испытания и [сертифици-](#)

рван как экологичный биоразлагаемый материал.

ГЛАВА 2. КЛАССИФИКАЦИЯ БИОПЛАСТИКОВ

Биопластики в общем виде можно классифицировать на четыре группы, биоразлагаемые и небiorазлагаемые, полученные из ископаемого сырья и из природного сырья, рис.4.

НЕБИОРАЗЛАГАЕМЫЕ

ИЗ ИС

ТРАДИ

(ПЭ, П

Рис.4. Классификация биопластиков

Рассмотрим биоразлагаемые пластики, которые изготавливаются из природного и ископаемого сырья.

1. *Биоразлагаемые пластики из природного сырья (животного и растительного происхождения)*. Это истинные биоразлагаемые полимеры, классификация которых весьма обширна, в связи с различными способами их изготовления и разными компонентами. Выделяют биопластики из природных полимеров – целлюлозы, крахмала, древесины, хитозана, хитина, натурального каучука и т.д.; биопластики из бактериальных полимеров – в которых цепочка полимера образуется в результате жизнедеятельности микроорганизмов в контролируемой среде; биопластики из бактериальных мономеров, где сборка в полимер осуществляется химическим путем.

2. *Биоразлагаемые пластики из ископаемого сырья*. Эти полимеры создаются из углеводородного сырья классическими нефтехимическими способами, которые только ввиду своей особой присадки, например – d2w, стимулируют биоразложение. Отношение таких полимеров к биоразлагаемым весьма условно, так как они разлагаются на микропластик – более мелкие частицы, которые по сути являются тем же самым пластиком, что не уменьшает количество мусора и не влияет на улучшение экологической обстановки. К таким биопластикам относятся полибутираты и остальные пласти-

ки с добавками.

Классификация биоразлагаемых материалов представлена на рис. 5.

Биораз

Белки

Кертин,
фиброин,
коллаген,
эластин

Жиры

Эмульсии, воски,
ацетологлицериды

Грибы

Пуллулан,
эльсинан

Бактерии

Целлюлоза,
полиэстеры
алифатические
(возобновляемые)

По

Из

Рис.5. Классификация биоразлагаемых полимеров

Сырье	Биоразлагаемые полимеры
Возобновляемое, животного происхождения Белки Жиры Грибы Полисахариды, получаемые с помощью бактерий	Кератин, фиброин, коллаген, эластин Эмульсия, воски, ацетотологлицериды пуллулан, зльсинан Алифатические полиэфирные природного происхождения: PHA, PHB, PHV, сополиэфирные. Алифатические полиэфирные синтетические: PLA.
Возобновляемое, растительного происхождения	Крахмал, целлюлоза, агар, пектин
Невозобновляемое, нефтехимического происхождения	Полиуретаны, полиэфирамиды, полиэфирамиды, AAC, ароматические полиэфирные (PCL, PBC, mPET, PES)
Смешанное	Полиэфирные

Рис.6. Виды биоразлагаемых полимеров по виду сырья для их получения

Виды биоразлагаемых полимеров по виду сырья для их получения представлена на рис.6.

Все производимые биоразлагаемые пластики делятся на четыре группы.

Первая – это полимеры, выделенные из биомассы, и природные полимеры: крахмал, целлюлоза, белки.

Вторая – полимеры, производимые микроорганизмами в ходе своей жизнедеятельности (полигидроксиалканоаты, бактериальная целлюлоза). Третья – полимеры, искусственно синтезированные из природных мономеров (например, полилактиды).

Четвертая группа – традиционные синтетические пластики с введенными в них биоразрушающими добавками.

Природные полимеры. Направление по использованию

природных полимеров, прежде всего, интересно тем, что ресурсы исходного сырья постоянно возобновляемы и практически не ограничены. Наиболее широко из ряда природных соединений в биоразлагаемых упаковочных материалах используется крахмал, таблица 1. Пластические массы на основе крахмала обладают высокой экологичностью и способностью разлагаться в компосте при 30°C в течение двух месяцев с образованием благоприятных для растений продуктов распада.

Таблица 1. Биопластики на основе кукурузы, крахмала и целлюлозы

Биопластики на основе полилактидов, крахмала и целлюлозы [3]

Компания	Торговая марка	Описание
«Lamagrain» (Франция)	Biolice	PLA из кукурузы (пакеты, сетка, лотки, стаканчики, трубки для ватных палочек, коробки для компакт-дисков)
«NatureWorks» LLC (США)	Ingeo	PLA из кукурузы (пакеты, лотки, стаканчики, бутылки (аналог ПЭТ), аналог полистиролу, одноразовая посуда)
«TyssenKrupp» (Германия)	–	PLA из кукурузы (пакеты, сетка, подложки, одноразовая посуда)
«Novamont» (Италия)	MATER-BI	Растительный крахмал (пакеты, сетка, подложки, одноразовая посуда)
«SPHERE» (Франция)	–	Растительный крахмал (пакеты, пленки)
«Plantic» (Австралия)	Eco-Plastic	Растительный крахмал (пакеты, подложки, одноразовая посуда)
«BASF» (Германия)	Ecoflex, Ecovio	Растительный крахмал (пакеты, сетки, стаканчики, вспененные лотки)
«Innovia» (США)	Nature Flex	Целлюлоза (пленочные материалы для упаковки)

Биоразлагаемые пластики на основе природных полимеров представлены материалами Novon™, Biopac™, Bioceta™, Bioflex™.

С целью снижения себестоимости биоразлагаемых материалов бытового назначения (упаковка, пленка для мульчирования в агротехнике, пакеты для мусора) используется неочищенный крахмал, смешанный с поливиниловым спиртом и тальком.

В качестве возобновляемого природного биоразлагаемого при получении термопластов активно разрабатываются и другие природные полисахариды: целлюлоза, хитин, хитозан. Полимеры, полученные взаимодействием целлюлозы с эпоксидным соединением и ангидридами дикарбоновых кислот, полностью разлагаются в компосте за 4 недели. На их основе формованием получают бутылки, разовую посуду, пленки для мульчирования. Из тройной композиции (хитозан, микроцеллюлозное волокно и желатин) получают пленки с повышенной прочностью, способные разлагаться микроорганизмами при захоронении в землю. Они применяются для упаковки, изготовления подносов и т.д. Пищевую упаковку производят также из природного белка – цеина.

Отходы бактерий. При росте некоторых микроорганизмов на средах, содержащих питательные углеродные вещества и имеющих дефицит азота или фосфора, микробные клетки начинают синтезировать и накапливать полигидроалканоаты (PHA), которые служат им резервом энергии и

углерода. При изменении окружающей среды в случае голода микроорганизмы могут разлагать РНА и использовать образующиеся продукты для питания. Это свойство бактерий человек использует для промышленного получения полигидроалканоатов. Важнейшими из них являются полигидроксибутират (PHB) и его сополимер с полигидроксивалератом (PHV). Полигидроксиалканоаты – это полностью биodeградируемые пластики. В компосте при влажности 85% и температуре 20-60°C разлагается на воду и углекислый газ за 7-10 недель. PHV бактериального происхождения был открыт в 1925 году во Франции у бактерий *Ralstonia entrophus* и *Bacillus megaterium*. Первое промышленное производство сополимеров PHB-PHV организовала в 1980 году английская фирма ICA. Полимер получил название Biopol. Он характеризуется относительной термостабильностью, пропускает кислород, устойчив к агрессивным химикатам и имеет прочность, сопоставимую с полипропиленом.

Biopol выпускается до сих пор несколькими компаниями, но объемы не превышают 10 тыс. тонн в год. Дело в том, что его стоимость составляет \$10-15 за кг – это в 8-10 раз выше, чем у традиционных пластиков. Поэтому основные сферы применения – медицина (биоразлагаемые шовные нити, штифты, пленки, капсулы для доставки лекарств), упаковка некоторых парфюмерных товаров, изделия личной гигиены.

Клетка – производитель мономеров. Бактерии могут производить не только готовые полимеры, но и сырье – моно-

меры, из которых уже искусственно можно получать пластики. Самым распространенным биоразлагаемым полимером из этой группы является полимолочная кислота (PLA). Производство мономера – собственно молочной кислоты – микробиологическим способом дешевле традиционного, так как бактерии синтезируют ее из доступных сахаров в технологически несложном процессе. Сам полимер молочной кислоты (точнее, смесь двух оптических изомеров одного и того же состава) имеет достаточно высокую термическую стабильность: температуру плавления 210-220°C, температура стеклования – около 90°C.

Изделия из PLA характеризуются высокой жесткостью, прозрачностью и блеском, напоминая в этом отношении полистирол. В качестве пластификатора можно использовать сам мономер – молочную кислоту.

PLA самый дешевый из биопластиков, его цена – \$2,2-4,5 за кг. Свойства PLA определяют его широкое применение: он устойчив к действию ультрафиолетового света, плохо воспламеняется и горит с малым выделением дыма. Переработка PLA возможна практически любыми современными методами вплоть до экструзии пленок. Кроме того, PLA – полностью биоразлагаемый полимер. Изделия из PLA при компостировании полностью разлагаются на воду и углекислый газ за период 20-90 дней.

Главные области применения PLA – упаковка (сумки, тара для пищевых продуктов), бутылки для молока, соков,

воды, но не газированных напитков, так как PLA пропускает углекислый газ. Из PLA также изготавливают игрушки, корпуса сотовых телефонов, компьютерные мышки и ткани.

Добавки для биоразложения. Одним из вариантов добиться биodeградации традиционных пластиков является использование специальных добавок. Как правило, это соединения переходных металлов, которые на свету и/или в тепле катализируют разложение полимеров. Проблемы тут две. Добавки должны допускать обработку полимера традиционными способами (литье, формование, выдув, экструзия), при этом полимеры не должны разлагаться, хотя подвергаются температурной обработке. Кроме того, добавка должна ускорять разложение полимера на свету, но допускать длительный период его использования, другими словами, добавка должна «включать» разложение в определенный момент. Современные добавки допускают типовые способы обработки полимеров, но с условием, что время нахождения сырья в зоне нагрева не должно превышать 7-12 минут.

Малый процент добавки (обычно 1-8%) почти не сказывается при этом на остальных технологических режимах обработки, единственное – нужно равномерно распределять ее по объему полимера.

Очевидно, что использование биоразлагающих добавок целесообразно в тех изделиях, которые часто и массово, используются и выбрасываются. Это пакеты, сельскохозяйственные и упаковочные пленки, одноразовая посуда, бутыл-

ки и т.п. Поэтому наиболее популярные полимеры для использования с добавками – это полиэтилен, полипропилен, ПЭТФ. Основными производителями таких добавок являются американские компании Willow Ridge Plastics, BioTec Environmental, ECM BioFilms. Но одним из лидеров и пионеров рынка является британская Symphony Environmental со своей добавкой D2W. Как правило, добавки этих фирм работают с полиолефинами, однако, например, добавки серии EcoPure фирмы Bio-Tec Environmental можно использовать более чем с 15 полимерами. ECM BioFilms выпускает добавки для полистирола, полиуретанов и ПЭТФ. Срок деградации может варьироваться от 9 месяцев до 5 лет. Стоимость добавок за оптовую партию может составлять от \$4,2 до \$18 за кг в зависимости от производителя.

Биоразлагаемые полимеры можно перерабатывать с помощью большинства стандартных технологий производства пластмасс, включая горячее формование, экструзию, литьевое и выдувное формование.

Существует две основных сферы жизнедеятельности человека, которые остро нуждаются в применении искусственных биodeградируемых полимеров, это охрана окружающей среды и медицина.

В настоящее время для защиты окружающей среды от пластмассовых отходов активно разрабатываются два основных подхода: захоронение (хранение отходов на свалках) и утилизация (сжигание; пиролиз; рециклизация – переработ-

ка). Однако как сжигание, так и пиролиз отходов тары и упаковки и, вообще пластмасс кардинально, не улучшают экологическую обстановку. Но многие преимущества синтетических полимеров – их разнообразие, стабильность, способность образовывать пространственные сетки – затрудняют вторичную переработку.

Радикальным решением проблемы «полимерного мусора» по мнению специалистов, является создание и освоение широкой гаммы полимеров, способных при соответствующих условиях биodeградировать, на безвредные для живой и не живой природы компоненты.

В настоящее время большое число фирм занимается проблемой разработки биоразлагаемых пластиков, полученных из растительного сырья, собственно, они составляют 80% всего рынка биопластиков. Известно уже более ста биополимеров и композитов на их основе, и это число постоянно растет. Одними из первых биополимеров были получены материалы на основе крахмала из различных видов растительного сырья-картофеля, кукурузы, пшеницы, целлюлозы.

В последние годы интенсивно проводятся работы по исследованию и созданию биоразлагаемых полимеров, приближающихся по эксплуатационным характеристикам к традиционным полимерным материалам для упаковки. Одним из перспективных направлений в этой области является использование [нанокompозитов](#) на основе биodeградируемых полимеров и органоmодифицированных слоистых [силикатов](#)

(специальным образом подготовленных природных глин), которые обладают улучшенными механическими и теплофизическими свойствами, а также могут с большей скоростью разлагаться за счет уменьшения степени кристалличности полимера и введения в межслоевое пространство глины инициаторов деструкции полимера.

Биодеградируемые полимеры могут применяться в качестве носителей лекарственных препаратов в системах с их контролируемым высвобождением. Крахмал, как биоразлагаемый (биодеградируемый) компонент, хорошо разлагается широкой группой бактерий, что приводит к полному разрушению изделия. Среди самых известных биосинтетических полимеров можно выделить:

- Mater – композиция из полистирола с крахмалом, разлагаемая в компосте за 90 дней.

- Полилактид – биоразлагаемый термопластичный полиэфир, который является продуктом конденсации молочной кислоты и возобновляемого сырья биологического происхождения. На его основе выпускают различные виды упаковки и тары. Полилактид – это классический пример применения биоразлагаемых полимеров в медицине, поскольку из него производят хирургические рассасывающие нити.

- Полиоксиданканоаты (ПОА) – представляют собой сополимеры полигидроксидобутирата и других веществ. Они наделены свойствами полиэтилена или полипропилена, но полностью разлагаются под воздействием водородных бакте-

рий. Из данного материала делают широчайший ассортимент продукции, включая упаковки, косметические изделия, гели, лаки, наполнители и медицинский шовный материал.

– Эколин – материал на основе полипропилена и неорганических наполнителей (доломитов или известняков). Хорошо защищает продукты от внешних факторов и достаточно быстро (около 5 месяцев) разлагается под влиянием ветра и сильного излучения.

Перечислять все виды биополимеров бессмысленно, поскольку каждый день появляются все новые и новые соединения.

Применение полимерных биоматериалов имеет определенные преимущества и недостатки.

К преимуществам относятся следующие факторы.

1. Возможность переработки, как и обычных полимеров, на стандартном оборудовании.
2. Низкий барьер пропускания кислорода, водяного пара (оптимально для использования в области пищевой упаковки).
3. Стойкость к разложению в обычных условиях и быстрая разлагаемость при специально созданных или естественных условиях, низкая токсичность продуктов разложения.
4. Возможность использования продуктов разложения в качестве удобрения.
5. Безопасность для человека - материал не выделяет вред-

ных веществ в процессе эксплуатации.

6. Независимость от нефтехимического сырья.

7. Снижают количество отходов. Сегодня мы производим больше отходов, чем когда-либо в истории человечества. Необходимое оборудование для компостирования биоразлагаемых пластиков дает разрушение продукта за несколько месяцев в зависимости от метода, который используется. Биопластики, как правило, распадаются на природные материалы, которые в конечном итоге будут безвредно смешиваться с почвой.

8. Уменьшают энергетические затраты на их производство по сравнению с полимерами на основе углеводородного сырья. Хотя биоразлагаемые пластики стоят дороже в производственном цикле, в целом они требуют на 65% меньше энергии за счет экономии затрат на добыче и транспортировке углеводородного сырья. В результате долгосрочные затраты на использование биоразлагаемых продуктов могут быть ниже.

9. Позволяют комбинировать углеводородные и биоразлагаемые материалы. Как только природные материалы превращаются в полимеры, они могут использоваться вместе с углеводородными полимерами. Это означает, что мы можем уменьшить процентное содержание ископаемого топлива, применяемого при производстве конечной продукции. Кроме того, подобные комбинации придают, как правило, конечным материалам дополнительную прочность.

10. Используют возобновляемые ресурсы при производстве. Растительные источники сырья – возобновляемые. Применение биопластиков не зависит от полезных ископаемых, объем которых ограничен.

11. Создают новую маркетинговую платформу. Утверждение, что биоразлагаемые пластики экобезопасны на 100%, не всегда верно. Однако потребители выделяют их как предпочтительный продукт, поскольку обеспокоены состоянием окружающей среды.

К недостаткам относятся следующие факторы.

1. Необходима определенная процедура утилизации. Биоразложение продукции достигается только в том случае, если она утилизируется надлежащим образом. Если предметы из биопластика выбрасывать просто на свалку, срок их разложения увеличивается многократно. Температура и влажность играют важную роль в этом процессе. Компостирование идет намного медленнее, когда погода становится холоднее. При недостаточной влажности процесс почти полностью останавливается. Это означает, что многие из преимуществ исчезают в экваториальном и крайнем северном климате. Большинство биопластиков требуют процедуры промышленного компостирования с использованием специального оборудования.

2. При производстве биопластиков могут применяться опасные химические вещества. Для того чтобы увеличить урожай органических культур, из которых производят био-

пластики, не исключено применение различных химикатов. Законодательных норм, ограничивающих это, нигде в мире не принято. Если же нет возможности исключить этот риск при производстве конечной продукции, вся идея «чистоты» биоматериалов и безопасности их применения становится ничтожной.

3. Не все биопластики можно утилизировать. При создании некоторых биопластиков используются углеводороды. И хотя в этом случае зависимость от нефтепродуктов снижается, современные технологии не позволяют полностью утилизировать такие гибридные элементы.

4. Высокая стоимость (пока в среднем 2–5 евро за 1 кг). Однако следует учесть, что экономическая стоимость помимо цены продукта содержит также и затраты по утилизации и использованию. В этом смысле биоразлагаемые полимеры предпочтительнее: возобновляемые ресурсы, необходимые для их производства, более выгодны. Важно также отметить, что высокая цена материала – явление временное, пока производство биополимеров не стало массовым и процесс их выпуска до конца не отлажен. Со временем стоимость биопластиков снизится, и они станут доступными для широкого ряда предприятий.

5. Ограниченные возможности для крупнотоннажного производства.

6. Трудность регулирования скорости распада на свалках под воздействием факторов окружающей среды.

7. Технологические трудности производства.

8. Производство биопластиков требует увеличения пахотных земель. Современные технологии требуют использования все большего количества пахотных земель для производства натуральных материалов при создании биоразлагаемых пластмасс. В случае если биопластики станут заменой полимеров на основе углеводородного сырья массово, проблемы продовольственного дефицита могут обостриться.

9. Снижение CO₂ не гарантировано. При производстве полимеров на основе углеводородного сырья используется попутный газ, который появляется при добыче нефти. Вытеснение этих материалов может снова привести к увеличению доли сжигания газа.

10. Биопластик не подлежит повторной переработке, его производство ведет к увеличению капитальных затрат, он не решает проблему загрязнения мирового океана, побочным продуктом его разложения является метан.

ГЛАВА 3. МЕХАНИЗМ РАЗРУШЕНИЯ БИОПОЛИМЕРОВ

В литературе встречаются такие понятия, как «биоразложение» и «биораспад». В общем, это взаимозаменяемые термины, но все-таки согласно литературе под «биоразложением» понимают сумму микробных процессов, в результате которых происходит минерализация органических элементов, рис.7, а под «биораспадом» подразумевается потеря физических свойств (появляется ломкость, хрупкость), появление дезинтеграции полимерных пленок и т. д.

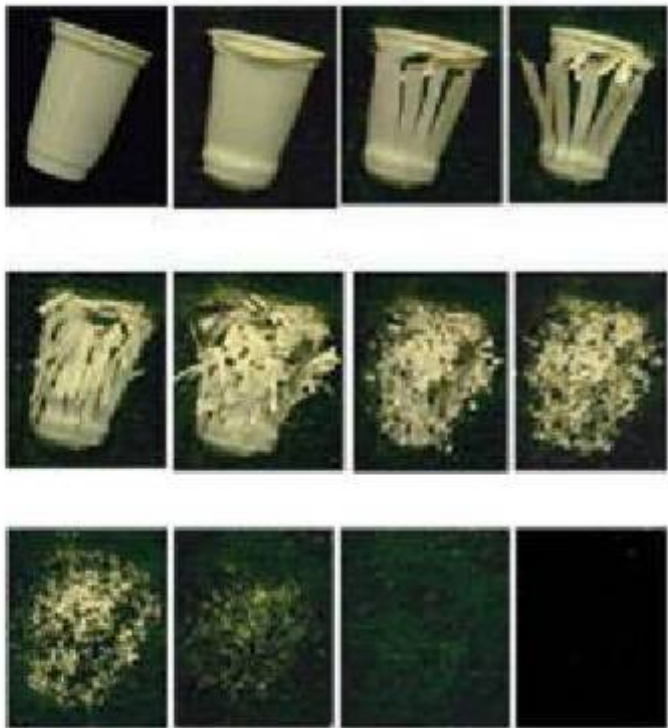


Рис. 7. Фото этапов полного биоразложения одноразового стакана из биопластика

Структура биоразлагаемых полимеров определяет их свойства. Несмотря на то, что существует бесчисленное множество биоразлагаемых полимеров, как [синтетических](#), так и природных, между ними есть несколько общих черт. Биораз-

лагаемые полимеры можно разделить на две большие группы на основе их структуры и синтеза. Одна из этих групп – это агрополимеры или полимеры, полученные из биомассы. Другая состоит из биополиэфиров, которые получают из микроорганизмов или получают синтетическим путем из природных или синтетических мономеров. Агрополимеры включают полисахариды, такие как крахмалы, содержащиеся в картофеле или древесине, и белки, такие как сыворотка животного происхождения или глютен растительного происхождения. Несмотря на то, что биоразлагаемые полимеры имеют множество применений, у них есть общие свойства. Все биоразлагаемые полимеры должны быть стабильными и достаточно прочными для использования в их конкретном применении, но при утилизации они должны легко разрушаться. Еще одна общая черта этих полимеров – их гидрофильность. Гидрофобные полимеры и концевые группы будут препятствовать легкому взаимодействию фермента, если водорастворимый фермент не может легко войти в контакт с полимером. Другие свойства биоразлагаемых полимеров, которые обычно используются в медицине, включают: нетоксичный, способен поддерживать хорошую механическую целостность до разрушения, способен контролировать скорость разложения.

Деятельность в области создания биоразлагаемых материалов ведется по двум направлениям: – разработка полимерных материалов и вспомогательных веществ, которые под

воздействием микроорганизмов быстро разлагаются и полностью минерализуются. При этом полимеры могут быть получены как из нефтехимического, так и возобновляемого сырья. Для оптимального протекания процесса биоразложения нужен определенный набор факторов окружающей среды: температура, давление, влажность в жидкой или газовой фазе, вид и концентрация солей, наличие или отсутствие кислорода (аэробное или анаэробное разложение), доступность альтернативных акцепторов электронов, наличие микроэлементов и питательных веществ, значение рН, окислительно-восстановительные потенциалы, стабильность или изменение условий окружающей среды, микроорганизмы-«противники», ингибиторы, альтернативные источники углерода, интенсивность и длина волны света. При этом необходимым условием является присутствие минимального содержания воды.

Биоразложение или биотическое разложение –это процесс, в результате которого полимерный материал разлагается под действием биотических компонентов (живых организмов). Микроорганизмы (бактерии, грибы, водоросли) используют полимеры как источник органических соединений (простые моносахариды, аминокислоты и т.д.) и источник энергии. Другими словами, биоразлагаемые полимеры представляют собой «пищу» для микроорганизмов. Под действием внутриклеточных и внеклеточных ферментов (эндо-и экзоэнзимов) полимер подвергается химическим реакциям.

В результате этих реакций происходит расщепление полимерной цепочки, увеличивается число небольших по размеру молекул, которые, участвуя в метаболических клеточных процессах, распадаются на воду, диоксид углерода, биомассу и другие продукты биотического разложения и приводят к высвобождению энергии. Продукты разложения не являются токсическими и встречаются повсеместно в природе и в живых организмах. Таким образом, биотическое разложение превращает искусственные материалы, такие как пластики, в природные компоненты. Процесс, в результате которого органическое вещество, например полимер, превращается в неорганическое вещество (CO_2), называется минерализацией. Основываясь на последних достижениях в понимании взаимосвязи между структурой полимера, его свойствами и природными процессами, были разработаны новые материалы, по своим свойствам не уступающие обычным пластикам, но являющиеся биоразлагаемыми. Установлено, что в основе процесса биоразложения лежат химические реакции, условно разделяющиеся на 2 группы: реакции, основывающиеся на окислении и реакции, основывающиеся на гидролизе. Эти реакции могут протекать одновременно, а могут и последовательно. Разложение полимеров, получаемых в результате реакции конденсации (полиэфиры, полиамиды и т.д.), происходит посредством гидролиза, в то время как полимеры, главная полимерная цепь которых составлена только из атомов углерода (например, поливиниловый

спирт, лигнин), разлагаются в результате реакций окисления, за которыми могут следовать реакции гидролиза продуктов окисления. На макроскопическом уровне разложение полимера обнаруживается по изменению и ухудшению основных свойств материала. Эти изменения в основном являются следствием уменьшения длины полимерных цепочек, которые и определяют свойства полимера и пластика. На процесс разрушения могут влиять как «неживые» факторы, абиотические (УФ-излучение, тепло, вода), так и «живые», биотические (ферменты, микроорганизмы). Разложение начинается с фрагментации, когда полимер, в результате воздействия биотических или абиотических факторов подвергается химическому расчленению, приводящему к механическому расщеплению полимера на фрагменты. На следующем этапе происходит минерализация продуктов расщепления микроорганизмами. Данный этап является обязательным и свидетельствует о биоразложении, так как фрагменты полимеров превращаются в конечные продукты под действием микроорганизмов. Существуют и другие случаи (например, оксоразлагаемые полимеры), когда материал подвергается быстрой фрагментации под действием тепла и УФ-излучения, но этап минерализации протекает очень медленно, так как инертные микрочастицы пластика являются малочувствительными к биоразложению. Микроорганизмы используют биоразлагаемые полимеры в качестве пищи.

Механизм биоразложения различается в зависимости от

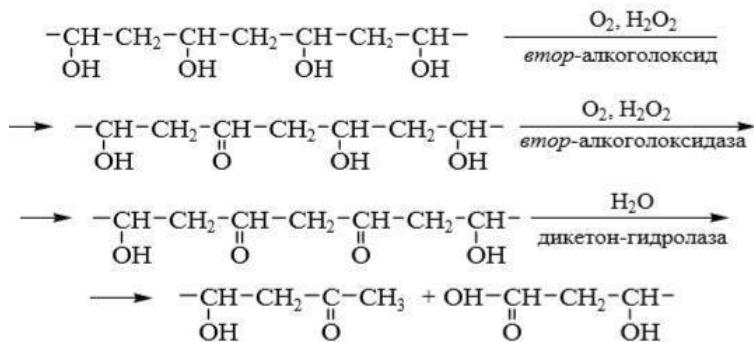
типа полимера, микроорганизмов и условий окружающей среды. Выделяют три вида воздействия микроорганизмов на полимерные материалы:

- механическое;
- действие продуктов метаболизма (органических кислот, ферментов, аминокислот, пигментов) на основные физико-химические и технологические свойства материалов;
- биозагрязнение полимерных материалов и изделий из них.

Механическое разрушение полимеров происходит за счет разрастания мицелия гриба. Грибница плесени для своего роста может использовать очень тонкие трещины и поры материала, образующиеся на стыке пластмассы и частиц компонентов.

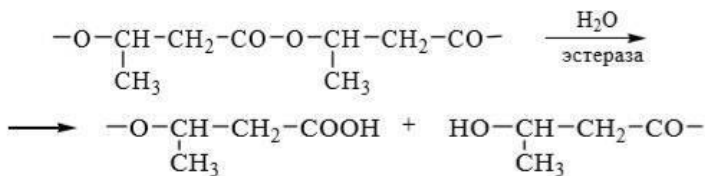
Биозагрязнение возникает за счет непосредственного присутствия спор, копидий или отдельных частей мицелия на различных изделиях. В процессе жизнедеятельности на полимерных материалах плесневые грибы и бактерии способны выделять огромное количество самых разнообразных метаболитов, которые негативно влияют на свойства материалов. Окислительное брожение, вызываемое плесневыми грибами и окислительными бактериями, возможно из-за того, что микроорганизмы выделяют особые окислительно-восстановительные ферменты. Действие продуктов метаболизма способствует прохождению в основном двух процессов, приводящих к биодegradации: гидролизу и окисле-

нию. На начальной стадии и вне живых организмов биоразложение происходит за счет гидролиза с уменьшением молекулярной массы. Гидролитическое разложение при $\text{pH} < 1,5$ происходит незначительно, а при $\text{pH} > 7,5$ – быстро. За биоразложение ответственны протеиназа, фицин, эстераза и трипеин. Реакции микробиологического превращения углеводов являются в основном окислительными процессами. В результате их протекания образуются спирты, альдегиды, кето- и оксикислоты, подвергающиеся дальнейшему окислению и фрагментации. Ниже приведена схема механизма ферментативной деполимеризации поливинилового спирта:

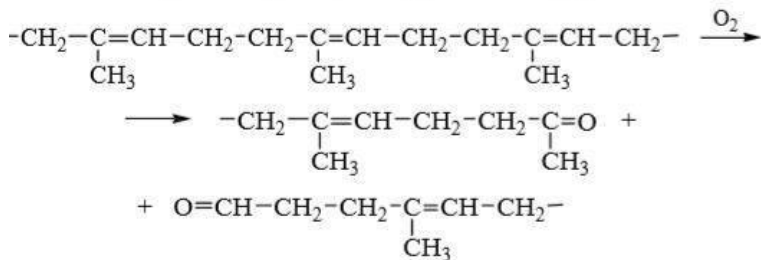


При окислении β -углеродного атома алкановой цепи образуются спирты и кетоны. Разложение кетона приводит к образованию первичного спирта, длина цепи которого на

два атома углерода короче, чем у исходного соединения. Этот спирт затем может подвергаться окислительной дегидрогенизации с последующим β -окислением образовавшейся жирной кислоты. Окисление непредельных углеводов под действием энзимов, выделяемых микроорганизмами, идет через образование спиртов, альдегидов, кето- и оксикислот с дальнейшим превращением их в двухосновные кислоты, подвергающиеся затем β -окислению. Гидролитическое и ферментативное разложение полигидроксижирных кислот протекает по схеме:



Энзимная деполимеризация натурального каучука:



Расщепление микроорганизмами ароматических углево-

дородов сопровождается образованием фенолов, которые далее окисляются в нейтральные двухосновные кислоты. Алкил замещенные ароматические соединения подвергаются бензильному окислению с помощью грибов *Aspergillus niger*, *Aspergillus sclerotiorum*, *Penicillium adametri*. Расщепление микроорганизмами целлюлозы приводит к образованию олиго- и моносахаридов, CO₂, а полиимида – к разрушению имидного цикла. Установлено наличие в метаболитах грибов уксусной, пропионовой, масляной, фумаровой, янтарной, яблочной, лимонной, винной, глюконовой и щавелевой кислот. Органические кислоты играют двойную роль: с одной стороны, действуют на полимерные материалы как агрессивные среды, способные приводить к изменению их физико-механических характеристик, с другой – являются источником углерода для дальнейшего развития грибов. Полимеры поражаются следующими основными видами микроорганизмов: грибами – *A. niger*, *A. versicolor*, *A. flavus*, *A. amstelodamii*, *A. ruber*, *Pen. purpurogenum*, *Pen. brevi-compactum*, *Pen. commune*, *Cladosporium*, *Fusarium*, *Racclomyces*, *A. wamori*, *A. oryzae*, *Trichoderma* и др.

Установлено, что оксид железа в составе композиционных полимерных материалов стимулирует рост микроорганизмов, диоксид титана – инертен, а оксид цинка замедляет его. Из наполнителей асбест и тальк увеличивают, а карбонат кальция уменьшает интенсивность роста микроорганизмов. Низкая грибостойкость ряда композиционных матери-

алов связана с наличием в их составе оксида магния, обладающего гигроскопичностью, что приводит к набуханию, способствующему интенсивному развитию микроорганизмов.

Таким образом, для полного биоразложения полимерного материала необходимо наличие трех ключевых элементов: микроорганизмов, селективно действующих на полимерные материалы; самих полимерных материалов; соответствующих условий окружающей среды. Если отсутствует один из этих элементов, то биоразложения не происходит. Примером могут служить газеты или продукты питания, которые после длительного пребывания в земле или на свалках почти полностью сохранились. Полимер, подвергаемый разложению, должен удовлетворять определенным требованиям. Так, в частности, полимерная цепь должна содержать химические фрагменты, подвергаемые гидролизу или окислению. Наиболее устойчивыми считаются полимеры, которые содержат в звене мономера не более 10 атомов углерода. Дополнительное влияние имеет соотношение гидрофобности и гидрофильности. При этом возможно наложение позитивных эффектов (например, если скорость гидролиза коррелирует с гидрофильностью материала). Устойчивость к действию микроорганизмов полимерных материалов зависит и от использованных пластификаторов, наполнителей, стабилизаторов, а также от того, в какой мере эти вещества могут являться для микроорганизмов источником углерода, азота и других биогенных элементов. Известно, что неорганиче-

ские компоненты – силикаты, сульфаты, фосфаты, карбонаты – не поддерживают рост грибов. Показано, что грибостойкость ПВХ-образцов не означает их бактериостойкость. Так, например, сланцевый ПВХ – грибостоек, но разрушается динитрофицирующими и углеводородокисляющими бактериями. Сейчас нет абсолютно устойчивых к действию живых организмов полимерных материалов. Факторы окружающей среды должны быть подобраны так, чтобы создавать микроорганизмам оптимальные условия для биоразложения. Основным местом обитания микроорганизмов является почва. Их видовой состав и количество зависят от вида почвы, ее структуры, плодородия и других причин. Наиболее насыщен микроорганизмами слой почвы на глубине 5–15 см. Здесь 1 г почвы содержит до 10⁸ единиц микроорганизмов. Как правило, чем больше содержится в почве органических остатков, тем больше в ней микроорганизмов. Метаболизм почвы зависит от системы взаимосвязей внутри сообщества микробов. При изучении микроорганизмов, выделенных из любой почвы, поражает их разнообразие и то, что они обладают часто противоположными и несовместимыми для одной среды обитания свойствами. Процесс разложения органических веществ в почве осуществляется путем последовательных реакций с участием различных групп микроорганизмов, сменяющих друг друга и поставляемых почвой из своего колоссального запаса – микробного пула. Микроорганизмами-космополитами всех типов почв являются грибы

родов *Penicillium*, *Aspergillus* и бактерии *Bacillus mycoides*, *Bacillus megaterium*. Их объединяет одно общее свойство – способность выделять ферменты. Без ферментов в природе не создается и не разрушается ни одно вещество. Любое расщепление мертвого органического субстрата – ферментативный процесс, в результате которого высвобождаются простые химические соединения, в дальнейшем утилизирующиеся как самими микроорганизмами, так и высшими растениями. Успешное решение проблемы во многом связано с развитием представлений о природе реального процесса микробиологического повреждения материалов и с наличием объективной количественной информации о закономерностях возникновения и протекания этого процесса. Поэтому актуальным и перспективным методом получения биоразлагаемых синтетических пластиков, например, на основе полиэтилена, полипропилена, полистирола, которые являются наиболее крупнотоннажными, является их модифицирование специальными добавками, вводимыми в полимер на стадии его переработки в процессах экструзии и литья. Существуют добавки, которые позволяют получать полимерные материалы, способные к биоразложению в течение 1–3 лет в зависимости от состава добавки и конкретной рецептуры полимерной композиции.

Гидроразлагаемые полимерные материалы – это полимеры, полученные на основе растительного сырья, в том числе молочной кислоты. К группе гидробиоразлагаемых пла-

стиков можно отнести и синтетические пластики, например полиэтилен, полипропилен, которые содержат специальные добавки (крахмал) и трансформируются в разлагаемые продукты реакцией гидролиза без доступа кислорода. Одной из особенностей таких пластиков является то, что в процессе их биоразложения выделяется метан. Это происходит из-за того, что в атмосфере, лишенной кислорода, полное окисление углеводов и жиров до CO невозможно. Как видно из рис.8, разложение ОХО- и гидроразлагаемых материалов, несмотря на протекание различных химических процессов, приводит к образованию одних и тех же веществ: диоксида углерода, воды и биомассы. На стадии окисления и гидролиза образуются низкомолекулярные фракции, которые под действием микроорганизмов, бактерий превращаются в CO_2 , H_2O и биомассу.

Конец ознакомительного фрагмента.

Текст предоставлен ООО «ЛитРес».

Прочитайте эту книгу целиком, [купив полную легальную версию](#) на ЛитРес.

Безопасно оплатить книгу можно банковской картой Visa, MasterCard, Maestro, со счета мобильного телефона, с платежного терминала, в салоне МТС или Связной, через PayPal, WebMoney, Яндекс.Деньги, QIWI Кошелек, бонусными картами или другим удобным Вам способом.