

УДК 655:676/038

© А. С. Морозов, к.т.н., доцент, КПІ ім. Ігоря Сікорського,
Київ, Україна

ДЕЯКІ СТРУКТУРНІ, ЕКОНОМІЧНІ ТА ЕКОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ПЕРЕРОБКИ БІОРОЗКЛАДАЛЬНИХ ПОЛІМЕРІВ

Досліджено особливості переробки та утилізації полімерних паковань та їх вплив на навколишнє середовище. Висвітлено сучасні способи та методи вирішення проблеми утилізації полімерних паковань з урахуванням економічних та екологічних аспектів та їх подальший розвиток.

Ключові слова: полімерне пакування; біодеградуючі добавки; мульчування; біоруйнівні полімери; пластичні маси; оксо-добавки; розщеплення; мікроорганізми.

Постановка проблеми

За останні десятиріччя в усьому світі набуває популярності використання паковань для пакування різної продукції — від подарунків та предметів побуту до продуктів харчування. Сьогодні пакування роблять з будь-чого: картону, пластику, полімерних матеріалів, скла тощо.

На сьогодні більш перспективним та економічним стало виготовлення паковань з полімерних матеріалів. З усіх випущених пластиків 41 % використовується в пакуванні, з цієї кількості 47 % витрачається на упаковку харчових продуктів (рис. 1). Зручність і безпека, низька ціна й висока естетика є визначальними передумовами прискореного зростання використання пластичних мас при виготовленні паковань [1].

Полімери при незначній обробці матеріалу забезпечують високу ефективність пакувального

виробництва, однак використання б/в паковань пов'язане з певними труднощами. В основі цих труднощів лежить утворення відходів у розмірі 40–50 кг/рік у розрахунку на одну людину (рис. 2), а також вартість обробки й знищення відходів пластмаси приблизно в 8 разів перевищує витрати на обробку більшості промислових і майже в три рази — на знищення побутових відходів. Проте зростаюча потреба в сировині, а також необхідність зниження кількості відходів призвели до розвитку нових технологій підвищення ефективності виробництва за рахунок вторинної переробки полімерів.

Аналіз попередніх досліджень

Основну кількість відходів знищують захороненням у ґрунт або спалюванням (рис. 3). Однак, знищення відходів економічно

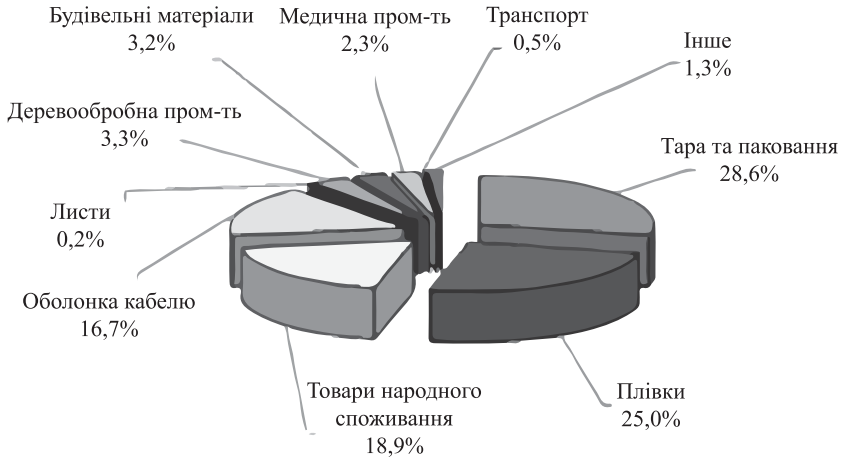


Рис. 1. Структура використання поліетилену високого тиску

невигідно й є технічно складним. Крім того, поховання, затоплення й спалювання полімерних відходів призводить до забруднення навколишнього середовища, скорочення земельних угідь (організація звалищ) і т.д.

На початку 1970-х рр. інтенсивно почали розвиватися роботи зі створення біо-, фото- й водоруйнівних полімерів. Отримання полімерів, що розкладаються, викликало справжню сенсацію, і цей спосіб знищення використаних пластмасових виробів розглядався як ідеальний. Проте подальші роботи в цьому напрямі показали, що важко

поєднувати у виробках високі фізико-механічні характеристики, гарний зовнішній вигляд, здатність до швидкого руйнування й низьку вартість [2].

Мета роботи

Аналіз структурних, еколого-економічних особливостей переробки та утилізації полімерних пакувань, їх переваги та недоліки.

Результати проведених досліджень

Біорозкладання (біологічне розкладання) — це процес, у результаті якого полімерний

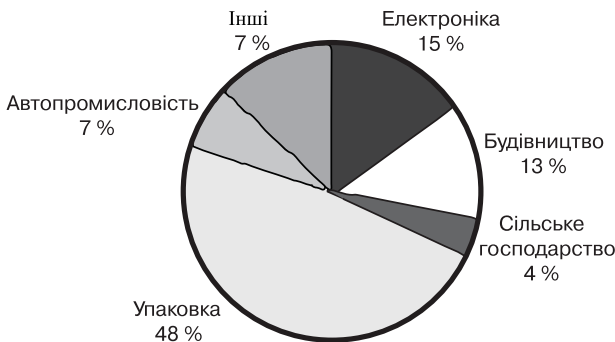
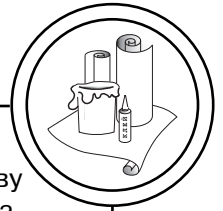


Рис. 2. Кількість відходів, які виробляє кожна галузь за рік



матеріал розкладається під дією біотичних компонентів (живих організмів). Мікроорганізми (бактерії, гриби, водорості) використовують полімери як джерело органічних сполук (прості моносахариди, амінокислоти і т.д.) і джерело енергії.

З огляду на те, як вони піддаються атаці мікроорганізмів, доступні на ринку полімери поділяють на декілька груп:

- недеградуєчі полімери, які цілковито відпорні до дії біологічних елементів;
- біодеградуєчі полімери — тобто такі, які під впливом мікроорганізмів повністю мінералізуються;
- біодисперсні, які є сумішшю недеградуєчих та біодеградуєчих полімерів.

До біодеградуєчих сполук відносять матеріали, які піддаються повній мінералізації протягом 180 днів. Першою групою біодеградуєчих полімерів є природні полімери. Джерелом цих полімерів є рослинні чи тваринні організми або мікроорганізми. Найпоширенішим полімером рослинного походження є целюлоза.

Більшість традиційних синтетичних матеріалів, які виробля-

ють сьогодні, відпорні до впливу таких факторів як атмосфера, вода, ґрунт, випромінювання, температура. Саме ці властивості синтетичних матеріалів внаслідок багаторічної модифікації їхніх властивостей стали найбільшою проблемою. Тому спостерігається підвищений інтерес промисловців та споживачів до матеріалів, які після короткої експлуатації можуть розкладатися.

Технологія повного розпадан-ня пластиків заснована на введенні в полімер продеграданта, який діє як каталізатор і викликає швидке руйнування довгих молекулярних ланцюгів. Цей продеградант являє собою металеву сіль певних іонів перехідних металів, які на світлі та/або теплі є спеціальним каталізатором початку фото- і термореакцій деградації, яка викликає руйнування вуглецевих сполук у молекулярних ланцюгах, тобто викликає розрив ланцюга (активує розщеплення). Пластмасовий продукт стає ламким і швидко розпадеться на крихітні пластівці. Оскільки ланцюги продовжують зменшуватися в розмірі, кисень отримує можливість з'єднатися з вуглецем і перетворитися

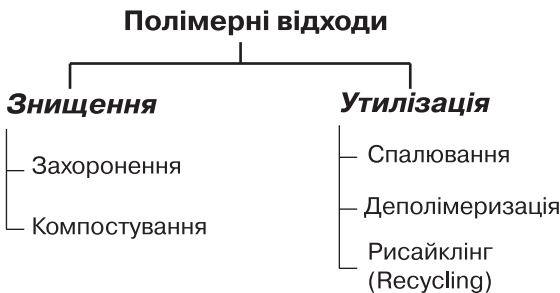


Рис. 3. Схема знищення полімерних відходів



на CO_2 . Молекулярна маса полімеру швидко знижується й на цьому етапі матеріал стає гідрофільним (змочуваним водою), внаслідок чого мікроорганізми (бактерії та грибки) отримують доступ до вуглецю й водню. Ця стадія й може бути названа «біологічним розпадом». Ніякі фрагменти петро-полімерів (ПЕ) не залишаються в ґрунті. Наявність добавки ніяк не змінює фізичні властивості базового полімеру і, відповідно, готового виробу [3].

Складність полягає в тому, що добавки вводять у полімер на стадії синтезу або переробки, а руйнування його має відбуватися після використання, але не під час переробки. Тому проблема полягає в створенні активаторів руйнування, які забезпечують певний термін служби пластмасових виробів без погіршення їхньої якості. Активатори повинні бути також нетоксичними й не підвищувати вартість матеріалу.

Основними виробниками таких добавок є американські компанії Willow Ridge Plastics, Bio Tec Environmental, ECM Bio Films. Але одним з лідерів і піонерів ринку є британська компанія Symphony Environmental. Як правило, добавки цих фірм виготовляють з поліолефінів, проте, наприклад, добавки серії EcoPure фірми Bio-Tec Environmental можна використовувати більш ніж з 15 полімерами. ECM BioFilms випускає добавки для полістиролу, поліуретанів і ПЕТФ. Термін розкладання може варіюватися від дев'яти місяців до п'яти років.

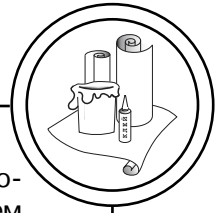
Для біорозкладальних полімерів дуже важливим є умова, щоб усі компоненти, які додаються до пластика також могли біологічно руйнуватися. Так, стандарти, що стосуються компостуючих пластиків, вимагають тестування не тільки самих пластиків, а й усіх добавок або компонентів, що додаються на фінальному етапі в кінцевий продукт (наприклад, барвників) для того, щоб виключити негативний вплив цих добавок на компост. При цьому на процес руйнування можуть впливати як «неживі» абіотичні чинники (УФ-випромінювання, тепло, вода), так і «живі» біотичні (ферменти, мікроорганізми) [4].

Біодеградуєче пакування умовно можна поділити на дві групи:

— на основі традиційних синтетичних полімерів із додаванням біорозкладальних елементів. Виготовляється шляхом введення біодеградуєчої добавки в традиційну сировину. Як правило, таке пакування дорожче полімерного на 10–15 %.

— яке складається на 100 % з біорозкладального органічного матеріалу й виготовляється переважно з цукрового очерету або кукурудзи. Цей полімер повністю розкладається під впливом мікроорганізмів, є екологічно безпечним пакувальним матеріалом.

Біодеградуєче пакування класифікують також за видом використовуваних матеріалів, зокрема на основі: крохмалю; целюлози; полігідроксисилканоатів (PHA); полімолочної кислоти (PLA); полівінілового спирту; синтетичних аліфатичних полієфірів



(полікапролактам PCL); аліфатично-ароматичних сополієфірів (AAC); казеїну (молочного білка); матеріалу Calumet (пакування еколін); модифікованого поліетилентерефталату (mPET); синтетичного полімеру та добавки (продеграданта), яка прискорює процес руйнування полімеру [5].

Одним з найбільш перспективних біодеградуючих полімерів для застосування в пакуванні на сьогодні є полілактид — продукт конденсації молочної кислоти. Полілактид у компості біорозкладається протягом одного місяця і засвоюється також мікробами морської води. Якщо біодеградуєчі полієфіри з необхідними товарними властивостями можна отримати на основі гідроксікарбонівих кислот, то полімери, до складу яких входить крохмаль, целюлоза, хітозан або протеїн, є композиційними матеріалами, містять найрізноманітніші добавки [6].

Найбільш широко з ряду природних сполук у біорозкладних пакувальних матеріалах використовується крохмаль. Матеріали, що його містять, поділяють на дві групи: перша — матеріали, що містять 6–15 % крохмалю; друга — 40–60 %. У першій біодеградації підлягає лише поверхневий шар, в другій крохмаль повністю доступний для мікроорганізмів, які спричиняють її. Для отримання суміші крохмалю й пектину до складу суміші вводять пластифікатори: гліцерин або поліоксietenіленгліколь. При цьому відзначається, що зі збільшенням вмісту крохмалю крихкість плівки збільшується. У результаті біодеградації крохмалю отримана пориста матри-

ця матеріалу зі збільшеною поверхнею контакту з середовищем стає дуже крихкою й підлягає подрібненню. Матеріали, модифіковані крохмалем, використовують для виготовлення пакетів для покупок та відходів, пакувань, городнього інвентарю.

З композиції, що містить поряд з крохмалем амілозу і незначну кількість слабких кислот, екструзією отримують листи, з яких згодом виготовляють вироби для пакувань [7].

З метою зниження собівартості біоруйнівних матеріалів побутового призначення (пакування, плівка для мульчування в агротехніці, пакети для сміття) рекомендується використовувати неочищений крохмаль, змішаний з полівініловим спиртом і тальком.

Біоруйнівні пластичні маси на основі крохмалю мають високу екологічність і здатність розкладатися в компості при 30° С протягом двох місяців з утворенням сприятливих для рослин продуктів розпаду [8].

Целюлоза й хітозан може застосовуватись як поновлювальний природний біоруйнівний матеріал при отриманні термопластів.

Полімери, одержані взаємодією целюлози з епоксидними складовими і ангідридами дикарбонівих кислот, повністю розкладаються в компості за чотири тижні. На їх основі формуванням отримують бутлі, разовий посуд, плівки для мульчування.

Стійкі до високих і низьких температур багат шарові матеріали для пакувань отримують із плівки целюлози, склеєної крохмалем зі стійким до жирів



папером, дозволеної для контакту з харчовими продуктами. Таке пакування може використовуватися при запіканні продуктів в електричних або мікрохвильових печах [9].

Окрім матеріалів перелічених, що служать сировиною для виготовлення біодеградуєчого пакування, існують й особливі, які неможливо віднести до жодної з вищезазначених груп. Це, зокрема, Calumer. Завдяки здатності розкладатися під дією зовнішніх факторів (інтенсивного сонячного випромінювання й вітру) протягом 4–5 місяців, пакування, виготовлене з Calumer, можна вважати біорозкладальним. На виробництво цього матеріалу використовується на 30–60 % менше цінних світових ресурсів (нафти й газу), водночас споживається на 70 % менше енергії. Позитивними ознаками такого пакування є високий захист від проникнення ароматичних субстанцій, додаткова надійність, а також збільшення терміну зберігання продукції з 36 годин до шести діб. Застосовується як пакування для молочних продуктів харчування та напоїв.

Біодеградуєчі полімери на основі молочного білку (казеїну) — сировина для отримання водонепроникної плівки, яку можна наносити на харчовий продукт. Таке пакування має доволі вигідні бар'єрні властивості, тобто захищає продукт від механічних, атмосферних та інших несприятливих умов. Ламінований плівковий казеїн використовується для пакування йогуртів. До складу казеїну можна вводити вітаміни, антиоксиданти, аромати-

затори для поліпшення поживних властивостей та збільшення терміну зберігання. Таке пакування називають «активними», оскільки вони беруть безпосередню участь у виробництві продукту [5].

Оксо-біологічні добавки або оксо-добавки — це клас добавок, з уведенням яких розкладання матеріалу проходить спочатку стадію хімічного окислення, а потім включається біорозпадання під дією тепла, світла при механічній переробці.

Необхідно відзначити той факт, що в реальних умовах (у момент зіткнення з навколишнім середовищем) поверхня полімеру з оксо-добавкою не має гідрофобних властивостей, які притаманні первинному полімерному матеріалу, і тому без механічного втручання піддається впливу води й бактерій. Отже, у використанні оксо-добавок, які розкладаються, існує ряд переваг порівняно з іншими біополімерами:

- при розкладанні полімеру з оксо-добавкою, яка розкладається, виділяється вуглекислий газ, а не метан;

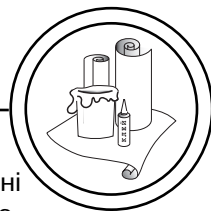
- оксо-добавка, яка розкладається, істотно дешевше;

- можна використовувати наявне обладнання, технології та звичні матеріали;

- матеріал з оксо-розкладальною добавкою може бути використаний вдруге;

- виріб, який виготовлено з матеріалу з оксо-розкладальною добавкою, не вимагає для розкладання особливих умов;

- властивості кінцевого виробу з оксо-розкладальною добавкою не відрізняються від



властивостей початкового матеріалу (водонепроникність, прозорість, міцність);

— оксо-розкладальна добавка нешкідлива й має всі необхідні за законодавством сертифікати якості [10].

На сьогодні активно розробляються три напрями отримання біодобавок:

— уведення в структуру біоруйнівних полімерів молекул, які мають у своєму складі функціональні групи, що сприяють прискореному фоторуйнуванню полімеру;

— отримання композицій великотоннажних полімерів зі здатністю біологічно руйнуватися за рахунок природних добавок, які здатні частково ініціювати розпад основного полімеру;

— спрямований синтез біодеградуючих пластичних мас на основі промислово освоєних синтетичних продуктів.

Кінцевий етап біорозкладання визначається рівнем мінералізації. Унаслідок того, що органічний вуглець перетворюється на діоксид вуглецю в результаті аеробного метаболізму, найбільш широко використовується метод моніторингу за цим етапом — вимірювання кількості діоксиду вуглецю, що утворюється в замкнутій системі. Для отримання достовірних результатів, проводяться вимірювання також у замкнутій системі з ідентичними умовами (вологість, температура, рН, відсутність токсичних речовин), але за відсутності культур мікроорганізмів. Метод складається з декількох стадій. Спочатку визначається частка або кількість вуглецю в полімері відомої структури з відомою

масою, потім проводяться точні вимірювання кількості вуглецю, перетвореного на діоксид вуглецю в процесі біорозкладання. Як альтернативний спосіб для моніторингу процесу біорозкладання можна використовувати вимірювання споживання кисню.

Іншою характеристикою полімерів, що впливає на здатність до біоруйнування, є їх кристалічність. Відомо, що аморфні полімери здатні біоруйнуватися краще, ніж кристалічні: зі збільшенням ступеня кристалічності здатність до біоруйнування зменшується. Кристалічна структура більш високомолекулярних полімерів порівняно з низькомолекулярними біоруйнується гірше. Поява розгалужень у макромолекулах підвищує їх біоруйнування.

Уведення різних добавок, що модифікуються у полімери може помітно збільшити або зменшити їх здатність до біорозкладання. Так складноефірні пластифікатори, як правило, підвищують біоруйнування ПВХ. Однак погана дифузія добре біорозкладного пластифікатора (дибутилфталат) для поверхні полімеру призводить врешті-решт до поганого біоруйнування ПВХ.

Здатність полімерів розкладатися й засвоюватися мікроорганізмами залежить від ряду їх структурних характеристик: відповідна хімічна будова, відповідна фізична структура, менша молекулярна маса, більша водопоглинаюча здатність полімеру, відсутність сіткових зв'язків у полімері [11].



Висновки

1. Проаналізовано сучасний стан проблем і перспектив утилізації полімерних паковань в Україні та світі.
2. Аналіз наведених класифікацій показує, що протягом наступних десяти років очікується продовження швидкого зростання глобального ринку пластикових матеріалів, що спостерігається протягом останніх 50 років.
3. Утилізація полімерних паковань — питання, що стоїть дуже гостро, саме тому біодеградуючі матеріали — найбільш

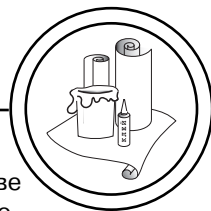
перспективний на сьогодні напрям досліджень.

4. З екологічної точки зору проаналізовано застосування природних речовин для введення в структуру полімерного пакування з метою його подальшого розкладання без шкоди для навколишнього середовища.

5. Властивості біодеградуючих матеріалів постійно вдосконалюються, обсяги виробництва зростають, а тому ціни на сировину повинні поступово знижуватись, що призведе до утилізації більшого відсотку полімерів, ніж зараз.

Список використаної літератури

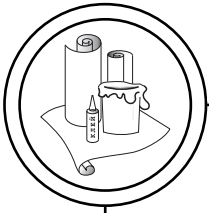
1. Морозов А. С. Методологічні та еколого-економічні аспекти існування технологічних систем утилізації відходів, зокрема поліграфічних / А. С. Морозов, Ю. М. Колесник // Технологія і техніка друкарства. 2010. № 4. С. 169–181. Режим доступу: <http://ttdruk.vpi.kpi.ua/article/view/55767>.
2. Власов С. В. Биоразлагаемые полимерные материалы / С. В. Власов, В. В. Ольхов // Полимерные материалы. 2006. № 7. С. 23–26.
3. Фомин В. А. Биоразлагаемые полимеры, состояние и перспективы использования / В. А. Фомин. Дзержинск: ФГУП «НИИ Полимеров». 2001. С. 42.
4. Морозов А. С. Процеси відходоутворення в тарно-пакувальних матеріалах та механізми їх реалізації / А. С. Морозов // Технологія і техніка друкарства. 2011. № 2(32). С. 28–34. Режим доступу: <http://ttdruk.vpi.kpi.ua/article/view/52769>.
5. Коротка В. О. Аналіз сучасних тенденцій виготовлення паковань з біодеградуючих полімерних матеріалів / В. О. Коротка. Львів: Українська академія друкарства, 2012. С. 7.
6. Полумбрик М. О. Полімерні матеріали, що розкладаються біологічним шляхом / М. О. Полумбрик. Київ. 2010. 149 с.
7. Р. А. Хохлова. Тенденції у розвитку плівкових матеріалів, що біорозкладаються для задруковування та виготовлення паковань / Р. А. Хохлова, К. О. Мокрецова // Технологія і техніка друкарства. 2011. 2(32). С. 88–93. Режим доступу: <http://ttdruk.vpi.kpi.ua/article/view/52796>.
8. Клинков А. С. Утилизация и вторичная переработка полимерных материалов. Учебное пособие / А. С. Клинков, П. С. Беляев, М. В. Соколов. Тамбов: Гос. университет. 2005. 80 с.
9. Шибырин Е. В. Тенденции развития мирового рынка биоразлагаемых полимеров / Е. В. Шибырин, О. Д. Федоряк, П. В. Замотаев // Упаковка. 2010. № 2. С. 18–23.
10. Замотаев П. В. Биоразлагаемые полимерные упаковочные материалы / П. В. Замотаев // Упаковка. 2003. С. 16.



11. Кузьмич В. В. Биоразлагаемые упаковочные материалы на основе местных добавок растительного происхождения. Материалы и оборудование ресурсосберегающих технологий в машиностроении / В. В. Кузьмич, Ю. С. Почанин, И. И. Карпунин. Минск: БНТУ. 2010.

References

1. Morozov, A. S. & Kolesnyk, Iu. M. (2010). Metodolohichni ta ekolohe-ekonomichni aspekty isnuvannia tekhnolohichnykh system utylizatsii vidkhodiv, zokrema polihrafichnykh [Methodological, ecological and economical aspects of the existence technological systems utilization waste, in particular of printing-trades]. *Journal of Tekhnolohiia i tekhnika drukarstva – Technology and Technique of Typography*, 4, 169–181. Retrieved from <http://ttdruk.vpi.kpi.ua/article/view/55767> [in Ukrainian].
2. Vlasov, S. V. & Ol'khov, V. V. (2006). Biorazlagaemye polimernye materialy [Biodegradable polymeric materials]. *Journal of Polimernye materialy*, 7, 23–26 [in Russian].
3. Fomin, V. A. (2001). *Biorazlagaemye polimery, sostoyanie i perspektivy ispol'zovaniya* [Biodegradable polymers, condition and prospects of use]. Dzerzhinsk: FGUP 'NII Polimerov', 42 [in Russian].
4. Morozov, A. S. (2011). Protsesy vidkhodoutvorennya v taro-pakuvalnykh materialakh ta mekhanizmy yikh realizatsii [Process of wasteformation on the container-packing and mechanism of their realization]. *Journal of Tekhnolohiia i tekhnika drukarstva – Technology and Technique of Typography*, 2(32), 28–34. Retrieved from <http://ttdruk.vpi.kpi.ua/article/view/52769> [in Ukrainian].
5. Korotka, V. O. (2012). *Analiz suchasnykh tendentsii vyhotovlennia pakovan z biodehraduiuchykh polimernykh materialiv* [An analysis of modern trends in packaging of biodegradable polymeric materials]. Lviv: Ukrainska akademiia drukarstva, 7 [in Ukrainian].
6. Polumbryk, M. O. (2010). *Polimerni materialy, shcho rozkladaiutsia biolohichnym shliakhom* [Biodegradable polymer materials]. Kyiv, 149 [in Ukrainian].
7. Khokhlova, R. A. & Mokretsova, K. O. (2011). Tendentsii u rozvytku plivkovykh materialiv, shcho biorozkladaiutsia dlia zadrukuvannia ta vyhotovlennia pakovan [Tendencies in development of film materials, which biodegradable, for printing and manufacturing of packaging]. *Journal of Tekhnolohiia i tekhnika drukarstva – Technology and Technique of Typography*, 2(32), 88–93. Retrieved from <http://ttdruk.vpi.kpi.ua/article/view/52796> [in Ukrainian].
8. Klinkov, A. S., Belyaev, P. S. & Sokolov, M. V. (2005). *Utilizatsiya i vtorychnaya pererobotka polimernykh materialov* [Recycling and recycling of polymer materials]. Tambov: Gos. universitet, 80 [in Russian].
9. Shibirin, E.V., Fedoryak, O. D. & Zamotaev, P. V. (2010). Tendentsii rozvitiya mirovogo rynku biorazlagaemykh polimerov [Trends in the world market of biodegradable polymers]. *Journal of Upakovka*, 2, 18–23 [in Russian].
10. Zamotaev, P. V. (2003). Biorazlagaemye polimernye upakovochnye materialy [Biodegradable polymer packaging materials]. *Journal of Upakovka*, 16 [in Russian].
11. Kuz'mich, V. V., Pochanin, Yu. S. & Karpunin, I. I. (2010). *Biorazlagaemye upakovochnye materialy na osnove mestnykh dobavok rastitel'nogo proiskhozhdeniya. Materialy i oborudovanie resursoberegayushchikh tekhnologiy v mashinostroenii* [Biodegradable packaging materials based on local vegetable additives. Materials and equipment of resource-saving technologies in machine building]. Minsk: BNTU [in Russian].



Исследованы особенности переработки и утилизации полимерных упаковок и их влияние на окружающую среду. Освещены современные способы и методы решения проблемы утилизации полимерных упаковок с учетом экономических и экологических аспектов и их дальнейшее развитие.

Ключевые слова: полимерная упаковка; биodeградирующие добавки; мульчирование; биоразрушительные полимеры; пластическимассы; оксо-добавки; расщепление; микроорганизмы.

The specific features of the recycling and utilization of plastic packing processes as well as their influences on an environment were investigated in the article. The modern methods and means to solve the problem of plastic packing taking into consideration the ecological and economic aspects and their future development were also described.

Keywords: polymer packaging; biodegradable additives; mulching; biodegradable polymers; plastic masses; oxo-additives; splitting; microorganisms.

Рецензент — Т. А. Роїк, д.т.н., професор,
КПІ ім. Ігоря Сікорського

Надійшла до редакції 23.05.17