

ДЕСТРУКЦИЯ И УТИЛИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРНОЙ ОСНОВЫ УПАКОВОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Л. М. Ткаченко, А. А. Рыбаков, Л. А. Щербина, А. Ю. Болотко, А. Л. Щербина, И. А. Будкуте

Рассмотрены вопросы применения, деструкции и утилизации полимерных материалов, используемых для производства упаковки. На примере полилактида рассмотрена деструкция в водных средах биodeградируемых полимерных материалов. Показана возможность получения экономического, экологического и социального эффекта от утилизации биodeградируемых полимерных материалов (на примере полилактида) путем компостирования.

Введение

Необходимость в упаковке у человечества возникла вместе с необходимостью хранения и транспортировки запасов продуктов питания. Современная упаковка наряду со своей важнейшей ролью – обеспечивать сохранность товара – должна выполнять и ряд других функций. Она должна привлекать потребителя и доводить до него информацию о товаре и правилах обращения с ним, содержать сведения о производителе, обеспечивать стерильность и повышать длительность хранения продукции, создавать ей надежную защиту от воздействия вредных веществ, улучшать учет и организацию сбыта продукции, ускорять обслуживание покупателей при покупке товара, способствовать внедрению новых прогрессивных форм товарообращения и торговли, повышать эффективность использования транспортных средств и складских помещений, обеспечивать автоматизацию фасовочно-упаковочных операций, а также механизацию погрузочно-разгрузочных и складских работ.

Значимость индустрии упаковки в мировой экономической инфраструктуре возрастает из года в год. В настоящее время – это мощная самостоятельная отрасль, связывающая воедино сферы производства, торговли и потребления [1].

В отличие от экономически развитых стран Западной Европы и США, рынок упаковочных материалов на постсоветском пространстве испытывает значительную потребность в недорогой, качественной и экологически безопасной упаковке местного производства, конкурентоспособной по отношению к аналогам, производимым за рубежом. К сожалению, пока имеется тенденция отставания отечественной науки и производства в этом социально и экономически важном направлении. Поэтому большинству товаропроизводителей приходится использовать средства упаковки, а также упаковочные материалы, без учета специфических свойств продукции [2, 3].

В связи с этим особую актуальность приобретает разработка и освоение производства современных упаковочных материалов нового поколения, не только выполняющих барьерные функции, но и активно влияющих и реагирующих на качество товара, способствующих сохранению его экономической и потребительской ценности [4, 5].

Вместе с тем, из-за обострения проблемы накопления использованной упаковки значительно возросла значимость ее экологической безопасности. Во многих странах мира она стала не только символом престижности производителей товаров и упаковки, но и одним из законодательно закрепленных требований цивилизованного рынка. Безусловно, одной из приоритетных технологий XXI века станет технология производства и применения экофильной упаковки [6, 7].

В подавляющем большинстве случаев основу для производства упаковки составляют полимерные материалы.

В природе полимеры представлены белками (пептидами), полисахаридами (клетчатка, амилоза, амилопектин, гликоген, хитин, пектин и др.), нуклеиновыми кислотами (ДНК, РНК), лигнин-подобными соединениями и другими. Человек, заимствуя идеи у природы и

пытаясь ей подражать, создал большое количество различных полимерных материалов, в том числе пригодных для упаковки, транспортировки, краткосрочного и длительного хранения пищевых продуктов и промышленных товаров.

Но, ставшие в наше время традиционными, синтетические полимеры, прекрасно заменяя человеку натуральные материалы в быту и технике, создают огромную проблему накопления неассимилируемого окружающей средой полимерного мусора. Большая доля этого полимерного мусора представлена использованными одноразовыми упаковкой, тарой, посудой, мебелью, материалами для отделки интерьеров и другими изделиями.

Решением данной проблемы может быть использование биodeградируемых полимеров для производства одноразовых изделий. К таким полимерам можно отнести полиэферы на основе молочной кислоты (МК). Полимеры на основе молочной кислоты (полимолочная кислота (ПМК) или полилактид (ПЛА, PLA)) являются уникальными материалами, интерес к которым в современном мире чрезвычайно высок. Это связано с такими качествами этих полимеров, как биосовместимость, биоассимиляция и биодеструкция. Полимеры на основе молочной кислоты, не уступая по физико-механическим характеристикам современным синтетическим полимерам, являются их отличной альтернативой [8].

ПЛА является сегодня лидером среди промышленно выпускаемых биоразлагаемых полимеров. Ведущие производители PLA: Cargill Dow Polymers (фирменная торговая марка NatureWorks®); Kanebo Gohsgn Ltd. (фирменная торговая марка Lactron®); Ema Inventa Fischer GmbH & Co; Shimadzu Corp. Согласно данным European Bioplastics, к 2020 году потребность мирового рынка в PLA будет существенно опережать имеющиеся производственные мощности.

Популярность полилактида обусловлена рядом факторов:

- возможностью производства данного полиэфера из биоразлагаемого и биовозобновляемого сырья (углеводсодержащее растительное сырье и отходы: кукуруза, сахарный тростник, сахарная свекла, картофель, солома, опилки и т.п.), что не требует нефтехимических ресурсов;
- высокой биосовместимостью, биобезопасностью, прочностью, маслостойкостью, светостойкостью, термопластичностью и возможностью переработки на стандартном оборудовании;
- пригодностью для производства пленок, волокнистых материалов, композитов, используемых в производстве пищевой упаковки, одноразовых одежды, белья, индивидуальных средств защиты, посуды, тары, текстиля, нетканых материалов типа спанбонд, ковровых изделий, средств гигиены, предметов обихода и игрушек, отделочных материалов для помещений и транспорта, клеев, в медицине для производства хирургических нитей и штифтов, имплантатов, систем подачи лекарственных средств; для осуществления 3D печати, производства синтетической бумаги и рекламной продукции и много другого;
- широкими вариациями вторичной переработки и утилизации отходов его производства и потребления.

Полилактидная упаковка не сокращает сроки реализации скоропортящихся продуктов, обладает способностью к деградации в «специальных» условиях и, одновременно, достаточно высокой стабильностью при обычных условиях упаковывания, стерилизации, хранения, реализации и потребления пищевой продукции [9–12].

Скорейшему внедрению биоразлагаемых полиэферов должны способствовать общественное мнение и законодательные способы воздействия на управление полимерными отходами и регулирования этих процессов, а также экономические стимулы для производителей биоразлагаемых полимерных материалов и большая информированность населения о ее положительных свойствах.

Надо отметить, что приставку «био» и термин «биополимеры» в последнее время стали применять не только к полимерам истинно биологического происхождения (амилоза, целлюлоза, хитин, пектин, казеин, зеин, коллаген, фибрин, фиброин и многим др.), но и, по конъюнктурным соображениям, используют применительно к синтетическим полимерам, полностью биodeградируемым до углекислого газа и воды, к полимерам, синтезируемым из биовозобновляемого биологического сырья, к полимерам, распадающимся под действием фак-

торов внешней среды на устойчивые к ней микрочастицы полимера. Такие псевдобиополимеры получают, например, путем введения в структуру хорошо освоенных многотоннажных промышленных полимеров (полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, полистирол, полиэтилентерефталат и др.) веществ, способствующих ускоренному фоторазложению, окислительной и гидролитической деструкции (мела, бентонитов, трепела, модифицированного крахмала и других добавок). Это вводит в заблуждение потребителя, желающего видеть под приставкой «био» экологически чистые материалы.

Понятие биополимер нередко используют применительно к полилактиду. Тем не менее, полилактид, хотя и получают из биовозобновляемой молочной кислоты, но он все же является синтетическим полиэфиром.

Если исходить из того, что полилактид относят к категории биodeградируемых полимеров, то и здесь, как показывают результаты исследований [9, 10], проведенных на кафедре химической технологии высокомолекулярных соединений Могилевского государственного университета продовольствия, не все однозначно. В частности, среди почвенных микроорганизмов нашей биосферы не удалось выделить тех, которые приводили бы к ускорению гидролитической деструкции высокомолекулярного полиэфира молочной кислоты.

Использование упаковочных материалов подразумевает их непосредственный контакт с пищевыми продуктами, средами, субстратами. Поэтому физико-химические факторы, связанные с продуктами питания, процессами их хранения и приготовления, не должны вызывать неконтролируемых изменений материала упаковки, а продукты ее деструкции не должны вызывать порчи продуктов. В то же время экологически безопасная упаковка должна деградировать в достаточно короткие сроки в окружающей среде.

Продукты питания – это сложные многокомпонентные среды. Поэтому для того, чтобы оценить механизм и динамику деструкции полилактида, необходимо рассмотреть влияние каждого фактора в отдельности. Такими важнейшими факторами могут быть: кислотность (или основность) пищевых сред, наличие в них поваренной соли и этилового спирта, а также температура их хранения и (или) приготовления.

В связи с этим целью работы явилось изучение особенностей деструкции PLA в различных условиях, а также поиск путей утилизации подобных полимерных отходов.

Результаты исследований и их обсуждение

С целью получения объективной картины, деструкция полилактида изучена в сопоставлении с другими гетероцепными полимерами, используемыми для производства упаковки: полиэтилентерефталатом (ПЭТ) двух марок (ПЭТ SF2, ПЭТ SN), полиэтилентерефталат-гликолем (ПЭТ-G), полибутилтерефталатом (ПБТ), поликапроамидом (ПА-6).

Выполненный анализ доступной научно-технической информации не позволил выявить стандартизированных методов исследования деструкции полимерных упаковочных материалов. Поэтому в данной работе контроль деструкции полилактида в различных условиях проводили по изменению массы образцов, по накоплению молочной кислоты в водных средах, по изменению содержания концевых кислотных групп и сложноэфирных связей в макромолекулах полимерных упаковочных материалов, а также по изменению молекулярно-массовых характеристик полимерной основы.

Сравнительный анализ хемостойкости в водных средах образцов полилактида и других полимеров показал, что полилактид отличается значительно меньшей гидролитической устойчивостью, чем ПЭТ SF2, ПЭТ SN, ПБТ, ПЭТ-G, ПА-6.

Как показали проведенные исследования, ПЭТ SF2, ПЭТ SN, ПБТ, ПЭТ-G, ПА-6 отличаются гидролитической устойчивостью. В течение 15000 часов эксперимента образцы этих полимеров не проявили признаков потери массы при температурах водных сред (20÷60) °С и рН от 1 до 13.

Что касается образцов полилактида, то они также не потеряли массу в водной среде за 15000 часов (625 суток) при температуре 20 °С и рН (1÷12), в 1 %-ном растворе поваренной соли, в водных растворах этанола, содержащих до 96 % спирта. В то же время увеличение

pH среды до 13 и температуры до 60 °С резко ускоряет начало гидролитической деструкции полилактида. Наличие незначительного индукционного периода у данного процесса можно объяснить динамикой диффузии воды в структуру полимера.

При повышении температуры до 36,6 °С заметное изменение массы образцами полилактидных материалов в воде и водно-этанольных растворах начинается не ранее, чем через 6000 часов (250 суток). Этого вполне достаточно для хранения и реализации не только скоропортящихся товаров, но и имеющих более длительные сроки хранения и реализации.

В то же время увеличение щелочной реакции среды до pH 13 практически не влияет (в течение 1500 часов эксперимента) на изменение массы образцов ПЭТ SF2, ПЭТ SN, ПБТ, ПЭТ-G, ПА-6 (даже при 60 °С).

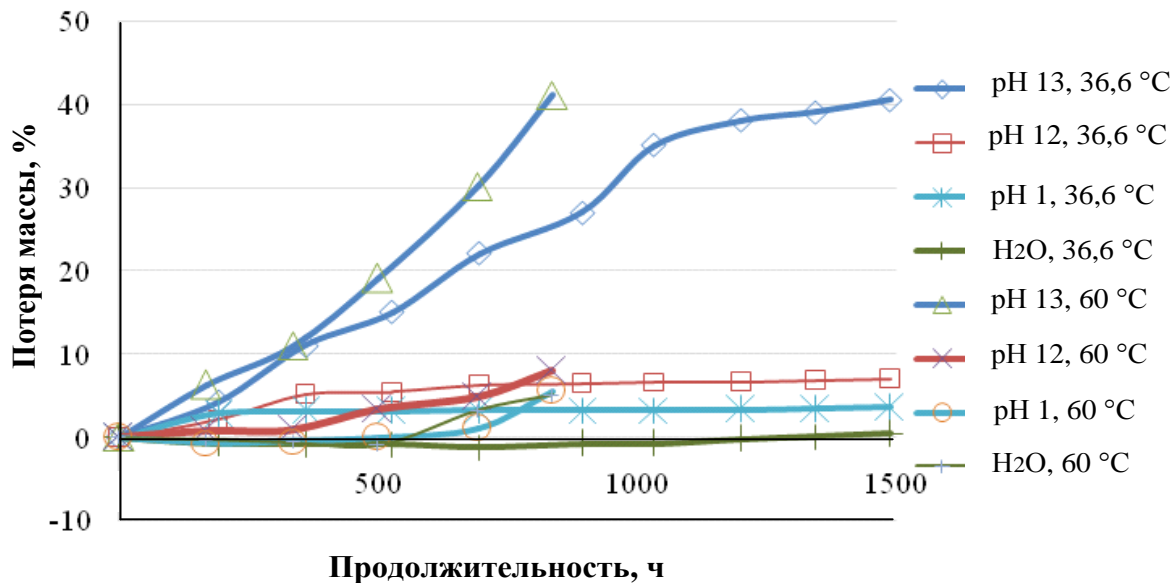


Рисунок 1 – Влияние кислотности среды и температуры на деструкцию полилактида в водных средах

Более продолжительное выдерживание образцов полилактида (более 1500 часов) позволило установить, что при температуре (50÷60) °С наблюдается резкая интенсификация гидролитической деструкции полимера (даже в дистиллированной воде). Этот процесс может активироваться наличием в воде этанола и щелочной реакцией среды. При этом образцы ПЭТ материалов сохраняют стабильность массы в водной среде даже при их выдерживании свыше 2100 часов.

Активизация деструкции полилактида в присутствии добавок этанола при температурах выше 20 °С, по всей видимости, стоит связывать с тем, что этанол способствует снижению поверхностного натяжения при контакте с гидрофобными полимерами. Это улучшает контакт воды с полимером и способствует ее проникновению внутрь его структуры. Снижение температуры до 20 °С позволяет хранить спиртосодержащие продукты без видимого разрушения полилактидной упаковки не менее 14000 часов.

Проведенные нами исследования указывают также на то, что полилактид деградирует в водных средах при отсутствии факторов биологического происхождения. Это не подтверждает существующее в научно-технической литературе мнение о том, что деструкция полилактида связана с воздействием на него биологических факторов, а именно ферментов, которые вырабатываются микроорганизмами. Деструкция полилактида в водных растворах этанола исключает развитие в них объектов биологического происхождения.

Исследование стойкости образцов полилактида к другим биогенным факторам не позволило установить достоверной гидролитической активности нативных ферментных систем из класса гидролаз, присутствующих в препаратах из поджелудочной железы и в субстрате (грунте) из «компостной ямы», при температуре 37 °С, близкой к температуре максимальной активности большинства природных ферментативных комплексов.

Так как полилактид является сложным полиэфиром, то его гидролитическая деструкция должна протекать по сложноэфирным связям. Их количество и количество свободных карбоксильных групп могут дать информацию, необходимую для анализа деструкции полилактида в водных средах. Таким образом, оценка изменения кислотного числа, числа омыления и сложноэфирного числа, наряду с изменением показателей молекулярной массы полилактида, позволяет получить необходимые для анализа процесса деструкции полилактида данные.

Анализ изменения молекулярной массы образцов полилактида в 20 %-ном растворе этанола, накопления молочной кислоты в этой среде показал, что при температуре 60 °С процесс гидролитической деструкции полилактида с образованием молочной кислоты начинается практически с момента начала контакта полимера с водно-этанольной средой. При этом потеря массы образцами полилактида становится заметной только спустя 450–500 часов от начала эксперимента.

Из полученных экспериментальных данных следует, что скорость гидролитической деструкции полилактида до молочной кислоты можно регулировать изменением условий проведения утилизации (температура, рН). Это позволяет рассматривать полилактид в качестве управляемо-деградируемого сырья для производства экологически безопасных полимерных упаковочных материалов, одноразовых изделий гигиенического, бытового и медицинского назначения и др. При этом деструкция полилактидной упаковки при ее утилизации путем компостирования начинается как химический процесс гидролитической деструкции во влажной среде. Это не исключает возможности полной ассимиляции микроорганизмами молочной кислоты, образующейся и выделяющейся из полимерного субстрата.

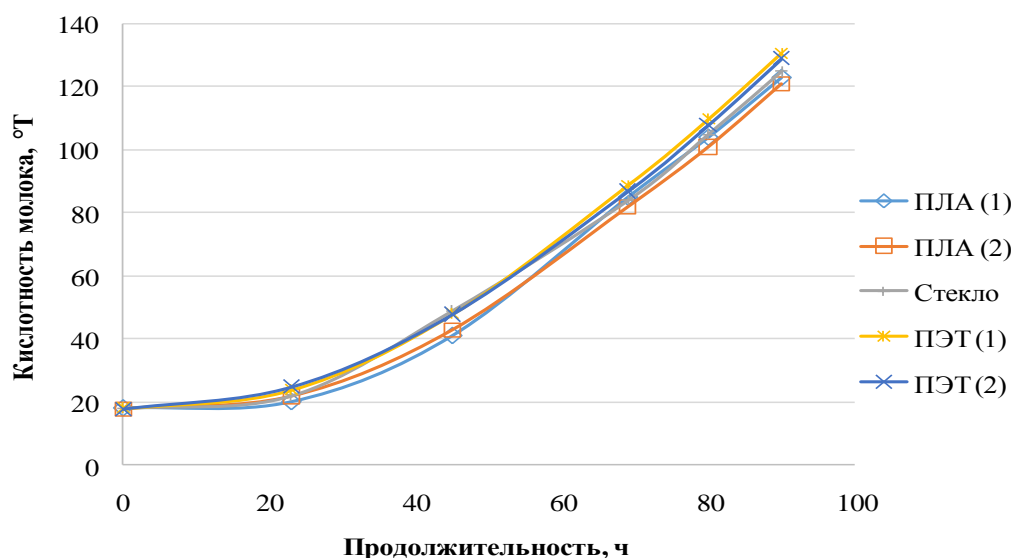
В связи с тем, что полилактид рассматривается как полимерный материал для применения в производстве упаковки и тары для пищевых продуктов вместо экологически небезопасных ПЭТ и полиэтилена, было рассмотрено сравнительное влияние полилактида и традиционно используемого ПЭТ на динамику скисания молока.

В ходе этого эксперимента использовалось молоко жирностью 3,2 %, соответствующее СТБ 1598. Скорость скисания молока оценивали по изменению его кислотности в градусах Тернера (°Т) по ГОСТ 3694. Из данных, представленных на рисунке 2, видно, что кислотность молока при хранении в присутствии полилактида увеличивается не быстрее, чем молока в стеклянной или ПЭТ таре. Следовательно, полилактид не ускоряет процесс скисания молока, в некоторой степени даже замедляет. Таким образом, можно говорить об отсутствии ухудшения сохранности молочных продуктов при их контакте с полилактидными упаковочными материалами.

Реализация упакованных потребительских товаров ведет к накоплению остатков упаковки. Как правило, утилизация отходов упаковочных материалов, которые не удается вернуть в потребительский цикл, дело затратное, но для экологии бесполезное.

С целью решения данного вопроса, повторное использование отходов полимерных материалов законодательно поощряется в США, в ряде стран Западной Европы и Восточной Азии. В Японии до 80 %–95 % всех образующихся отходов полимерных материалов вовлекается тем или иным способом в повторную переработку.

Вместе с тем в США принимаются все более жесткие меры к ограничению применения не подвергающихся утилизации отходов полимерных материалов. Например, это некоторые виды отходов пенополистирола. В Швейцарии, Дании, Австрии и Италии ограничивают применения контейнеров из поливинилхлорида.



ПЛА (1) и ПЛА (2) – параллельные опыты
 ПЭТ (1) и ПЭТ (2) – параллельные опыты
 Стекло – контрольный опыт

Рисунок 2 – Зависимость кислотности молока от продолжительности хранения в контакте с различными упаковочными материалами

Считается, что утилизация 1 тонны отходов полимерных материалов позволяет сэкономить около 0,95 тонны первичных полимеров и 1 тыс. тонн нефти, а также снизить выбросы углекислого газа на 23 тонны. Термическая переработка еще 20,15 тонн отходов полимеров дает возможность сэкономить 15,7 тыс. тонн нефти. Однако термическая переработка (сжигание) влечет за собой образование газообразных выбросов.

В связи с тем, что неперерабатываемые отходы полилактида можно утилизировать и термическим методом, и путем компостирования, было проведено аналитическое исследование с целью анализа экономической эффективности обоих вариантов. Для этого, на основании обобщения имеющейся в открытой печати информации, проведен сравнительный анализ стоимости переработки одной тонны отходов традиционных (небиоразлагаемых) полимеров и полилактидных материалов, не подлежащих рециклингу (таблица 1).

Таблица 1 – Сравнительный анализ стоимости переработки полимерных отходов

Статьи затрат (в расчете на 1 тонну)	Сжигание (ПЛА, ПЭТ, ПП, ПЭ, и др.)		Компостирование (биоразлагаемые: ПЛА и др.)	
	Сумма, руб.	Структура, %	Сумма, руб.	Структура, %
Сырье	14,82	26	14,82	23
Транспортные расходы	3,42	6	5,11	8
Энергия	6,84	12	6,4	10
Оплата труда с отчислениями на социальные нужды	2,85	5	3,83	6
Амортизационные отчисления	23,94	42	27,15	42,5
Экологический налог	0,57	1	0,31	0,5
Косвенные расходы	4,56	8	6,40	10
Итого	57	100	64	100

По данным экспертной оценки, минимальная стоимость мусоросжигательного завода составляет 75–80 млн. долларов США, а максимальная – 150 млн. долларов США, то себестоимость сжигания 1 тонны отходов полимеров составит до 30 долларов США. При этом экологи-

гические последствия не учитывались из-за сложности их оценки.

При стоимости завода по переработке мусора в компост 30–40 млн. долларов США, себестоимость переработки мусора в компост составит до 40 долларов США.

Так как в результате компостирования образуется компост, который можно реализовать, цена продажи 1 тонны компоста колеблется в диапазоне от 80 до 200 долларов США. Если принять цену реализации компоста примерно 93 рубля за тонну, прибыль составит 29 рублей с 1 тонны компоста. Рентабельность продукции равна:

$$P = (П/С) \times 100 = (29/64) \times 100 = 45 \%,$$

где П – прибыль от реализации продукции, руб.;

С – себестоимость продукции, руб.

Таким образом, использование полилактида и других биоразлагаемых полимерных материалов, при условии правильно организованной переработки их отходов, может стать прибыльным бизнесом.

Дополнительный эффект от использования биоразлагаемых полимерных материалов может быть достигнут за счет: отсутствия необходимости уплаты за утилизацию отходов и получения прибыли от продажи биогумуса, снижения выбросов углекислого газа, сохранения озонового слоя, рационального использовании земельных ресурсов, уменьшения полигонов для отходов, сохранения биосферы для будущих поколений.

Заключение

Показано, что активная деструкция полилактида в водных средах как при наличии, так и при отсутствии почвенной микрофлоры начинается фактически одновременно (в условиях повышенных температур и при наличии в окружающей среде воды).

В условиях, исключающих развитие микрофлоры, показана существенная зависимость деструкции полилактида от температуры и щелочности среды. При температуре 60 °С и рН среды, равном 13, гидролиз сложноэфирных связей в полилактиде начинается практически сразу. Установлено, что одновременно с уменьшением молекулярной массы наблюдается изменение числа омыления и увеличение содержания кислых продуктов гидролиза в водной среде, в которой находятся образцы полилактида, а также повышение их хрупкости (снижение эластичности).

Таким образом, по нашему мнению, деструкцию высокомолекулярного полилактида в водных средах следует связывать, прежде всего, со специфической гидролитической неустойчивостью сложноэфирных связей в данном полимере. Находящиеся в окружающей среде микроорганизмы способны лишь ассимилировать до углекислого газа и воды образующиеся низкомолекулярные продукты гидролиза полилактида.

Проведенные технико-экономические расчеты показали, что компостирование отходов полилактида может быть экономически эффективно, обеспечит рациональное обращение с природными ресурсами и позволит снизить прессинг «технического прогресса» нашей цивилизации на биосферу.

Литература

- 1 Olsmats, Carl. Packaging foresight / Carl Olsmats // Proc. of 12th IAPRI World Conference on Packaging. – Warsaw, Poland, 2001. – P. 259–268.
- 2 Власова, Г. М. Индустрия упаковки / Г. М. Власова // Технологии переработки и упаковки. – 2001. – № 2. – С. 14–16.
- 3 Vlasova, G. M. Biodestruction of composite polymeric films by soil microorganisms / G. M. Vlasova, A. V. Makarevich, D. A. Orekhov, L. S. Pinchuk, V. E. Sytsko // Biotechnology 2000: Extended Abstr. of The World Congress on Biotechnology & 11th International Biotechnology Symposium and Exhibition. – Berlin, Germany, 2000. – Vol. 3. – P. 331–333.
- 4 Volg, O. Polymers for the 21st century / O. Volg // Abstr. of 5th Pacific Polymer Conf. – Kyongju, Korea, 1997. – P. 1.
- 5 Soma, K. Functional polymers and their application – a strategy for polymer R & D, K. Soma T. Limited // Abstr. of 5th Pacific Polymer Conf. – Kyongju, Korea, 1997. – P. 219.
- 6 Savasci, O. Perspective of Turkish Plastics Industry. Present&Future / O. Savasci, A. Tunc // PS'2001: Extended Abstr. of Regional Meeting. – Antalya, Turkey, 2001. – P. 7–16.

- 7 Kertesz, B. Present status and future trends of Hungarian packaging industry and its R&D basis / B. Kertesz // Proc. of 12th IAPRI World Conference on Packaging. – Warsaw, Poland, 2001. – P. 201–226.
- 8 Пырх, Т. В. Анализ и разработка технологии получения биоразлагаемых полимерных материалов на основе продуктов переработки отходов сельскохозяйственного сырья / Т. В. Пырх, А. С. Старовойтова, Е. Н. Судилова, Л. А. Щербина // Комплексное использование биоресурсов: малоотходные технологии: материалы международной научно-практической конференции. Краснодар: Издательский Дом – Юг. – 2010. – С. 166–170.
- 9 Онищенко, Л. Д. Полилактид – перспективный материал для производства упаковки пищевых продуктов / А. Л. Щербина, Е. А. Криксина, Л. М. Ткаченко, А. Ю. Болотько // Техника и технология пищевых производств: тезисы докладов X Международ. науч. конф. студентов и аспирантов, Могилев, 28–29 апреля 2016 г. / Могилев. гос. ун-т продовольствия; редкол.: А. В. Акулич (отв. ред.) [и др.]. – Могилев, 2016. – С. 362.
- 10 Рыбаков, А. А. Деструкция полилактидных материалов в водной среде / А. А. Рыбаков, А. Л. Щербина, Л. М. Ткаченко // Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления: материалы Международ. науч.-техн. конференции, Минск, 19–21 октября 2016 г. / Белорус. гос. технол. ун-т; редкол.: И. В. Войтов (гл. ред.) и [и др.]. – Минск, 2016. – С. 154–156.
- 11 Щербина, А. Л. Полилактид – полимерная основа для производства современной упаковки / Л. М. Ткаченко, А. Ю. Болотько // Техника и технология пищевых производств: Тезисы докладов XI Междунар. науч.-техн. конф., 20–21 апреля 2017 г. / Могил. гос. ун-т продовольствия; редкол.: А. В. Акулич (отв. ред.) [и др.]. – Могилев, 2017. – С. 208.
- 12 Щербина, Л. А. Полимеры на основе молочной кислоты: учеб.-метод. пособие / Л. А. Щербина [и др.]; под. общ. ред. Л. А. Щербины. – Могилев: МГУП, 2014. – 206 с.

Поступила в редакцию 27.11.2018