
ХИМИЯ

УДК 541

БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ И ЭЛАСТОМЕРОВ

^{1,2}Варьян И.А.*, ²Колесникова Н.Н., ^{1,2}Попов А.А.

¹*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук*

²*Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова*

*ivetta.varyan@yandex.ru

В работе обозначена важная экологическая проблема – постоянно увеличивающееся количество отходов синтетических полимерных материалов и их вредное воздействие на окружающую среду. При этом, по мнению авторов, в настоящее время наиболее актуальным является придание свойств биоразлагаемости крупнотоннажным традиционным полимерам (полиэтилен, полипропилен и др.). Приведенный анализ литературных данных показывает, что наиболее оптимальным вариантом решения данной проблемы и увеличения способности полимеров к деградации и биоразложению является разработка композитов на полимерной основе с добавками природных компонентов.

Ключевые слова: биополимеры, биодеструкция полимеров, биоразлагаемые полимеры, полимерные композиционные материалы, полиолефины, каучук.

BIODEGRADABLE COMPOSITIONS BASED ON POLYOLEFINS AND ELASTOMERS

^{1,2}Varyan I.A., ²Kolesnikova N.N., ^{1,2}Popov A.A.

¹*N.M. Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences*

²*G.V. Plekhanov Russian University of Economics*

The article identifies an important environmental problem – the ever-increasing amount of waste of synthetic polymeric materials and their harmful effects on the environment. At the same time, according to the authors, at the present time, the most relevant is to impart biodegradability properties to large-tonnage traditional polymers (polyethylene, polypropylene, etc.). The above analysis of literature data shows that the most optimal option for solving this problem and increasing the ability of polymers to degrade and biodegrade is the development of polymer-based composites with the addition of natural components.

Keywords: biopolymers, biodegradation of polymers, biodegradable polymers, polymer composite materials, polyolefins, natural rubber.

Пластиковое загрязнение

В настоящее время важной экологической проблемой является постоянно увеличивающееся количество отходов синтетических полимерных материалов (ПМ) как на суше, так и на море. Распространение пластикового загрязнения коррелирует с невысокой ценой и долговечностью пластмасс, а также незаменимостью в данный момент этого материала в некоторых сферах, что определяет высокий уровень его использования человеком [1].

Такие изделия из полимерных материалов как упаковочные материалы, корпуса бытовой и иной техники, тара, разовые медицинские изделия и посуда быстро превращаются в полимерный мусор, за-

грязня окружающую среду. Стоит отметить, что до 90 % всей пластмассы, когда-либо произведенной в мире, существует до сих пор, причем из этого количества 60–70 % – это твердые бытовые отходы в виде пластиковой упаковки [2].

Пластиковые отходы во всех формах вредны для природы и живых существ. Из полимеров могут выделяться токсичные вещества, вызывающие гибель растений и животных как на суше, так и в воде, а также быть причиной болезней у людей. Пластмассовые отходы, скапливаясь в большом количестве, являются угрозой целым экосистемам, особенно вблизи рек и в океанах. Пластиковое загрязнение также вредит экономике – рыболовная сфера несет значительные убытки, строительство очистных сооружений и разработка способов переработки пластика требуют значительных финансовых вложений. Кроме того, страдает и туристическая отрасль, поскольку свалки пластиковых бытовых отходов вблизи рекреационных зон не только малопривлекательны, но и могут являться источником неприятного запаха и токсичных испарений.

Отделение полимерных материалов от почвы или другого мусора является трудоемким и энергозатратным процессом, так что не всегда представляется возможным их использование во вторичной переработке [3, 4]. Радикальным решением проблемы использования полимерных материалов, по мнению ряда специалистов, является создание полимеров, способных после эксплуатации при соответствующих условиях подвергаться биодegradации с образованием нетоксичных для растений углекислого газа и воды [5].

Биоразлагаемые полимеры

Биодegradируемые полимеры (англ. biodegradable polymers) или биоразлагаемые полимеры – это материалы с регулируемым сроком эксплуатации, полимеры, самопроизвольно разрушающиеся в результате естественных микробиологических и химических процессов [6].

Термином «биоразлагаемый» принято именовать полимер, деструкция или ухудшение прежних качеств которого могут быть вызваны хотя бы частично биологической системой [7]. Как правило, биодеструкция полимера инициируется не биологическими процессами, а поглощением полимером тепла или света, механическими повреждениями, химическими реакциями, диффузией компонентов среды в материал и т.п., что в конечном итоге может приводить к дегradации материала и усиленной атаке микроорганизмов [8].

Способность полимеров разлагаться и усваиваться микроорганизмами зависит от ряда их характеристик. Наиболее важными являются химическая природа полимера, молекулярная масса, структура его молекул, разветвленность макроцепи (наличие и природа боковых групп), надмолекулярная структура [9]. Полимеры с аморфной надмолекулярной структурой всегда менее стойки к биодеструкции, чем кристаллические. Устойчивость полимерных материалов к действию микроорганизмов также зависит от входящих в их состав пластификаторов, наполнителей, стабилизаторов, других технологических добавок, а также от того, в какой мере эти вещества могут являться для микроорганизмов источником углерода, азота и других биогенных элементов [10]. Известно, что неорганические компоненты (силикаты, сульфаты, фосфаты, карбонаты) не поддерживают рост микроорганизмов [11].

Полимеры, поддающиеся биологическому разложению, были разработаны несколько десятилетий тому назад, но их полномасштабное коммерческое применение разворачивалось очень медленно. Это происходило оттого, что они, в целом, были более затратными и имели менее устойчивые физические свойства, чем у традиционных пластмасс [12]. Новые крупномасштабные производственные системы снижают затратность производства биоразлагаемых полимеров, а усовершенствованные технологии полимеризации и смешивания делают эти материалы более прочными и износостойкими [13].

Полиолефины

Наиболее актуальное значение имеет придание свойств биоразлагаемости крупнотоннажным промышленным полимерам, среди которых полиолефины (полиэтилен, полипропилен и др.) [14]. Полиолефины – высокомолекулярные соединения, которые вырабатываются из нефти и природного газа путём полимеризации низкомолекулярных веществ – олефинов [15]. Важным фактором, как было отмечено выше, определяющим стойкость полимера к биоразложению, является величина его молекул. Мономеры, пораженные микроорганизмами, служат для них источником углерода, в то время как полиолефины с большой молекулярной массой достаточно устойчивы к действию микроорганизмов [16]. В материале необходимо активировать процессы дегradации, которые приведут к снижению молекулярной массы полимера и возникновению низкомолекулярных биоассимилируемых частей. Перспективным направлением исследований в данной области является создание композитов на основе синтетических полимеров и биоразлагаемых природных наполнителей, добавление которых в матрицу синтетиче-

ского полимера позволяет получать материалы, способные ускоренно разлагаться в условиях окружающей среды [17–19].

Биоразлагаемые композиционные материалы на основе полиолефинов с различными добавками.

Синтетические полимеры обладают высокими механическими и термическими характеристиками, но устойчивы к действию микроорганизмов и не способны к деструкции, в то время как природные полисахариды, хотя и являются биodeградируемыми, имеют плохие механические параметры. С целью максимально полно использовать свойства каждого из компонентов в качестве добавок к синтетическим полимерам используют природные компоненты (крахмал, хитин, целлюлозу, амилозу, амилопектин, декстрин и др.), представляющие питательную среду для микроорганизмов [20]. Полученный из такой смеси полимерный композиционный материал (ПКМ) можно назвать биоразлагаемым, так как матрица синтетического полимера в данном случае распадается на биоассимилируемые фрагменты.

Крахмал – наиболее распространенное сырье для биоразлагаемых материалов в т.ч. композиционных. Крахмал используют и в качестве наполнителя полимерной матрицы, и в модифицированном виде непосредственно для изготовления биополимеров. Изделия из модифицированного крахмала производят на том же оборудовании, что и обыкновенную пластмассу. Однако его технологические свойства всё равно пока уступают полиэтилену (ПЭ) и полипропилену (ПП), которые он потенциально мог бы заменить. Для производства биоразлагаемой упаковки разрабатываются композиты на основе полиэтилена и полипропилена с добавлением отходов мукомольно-крупяных, крахмалопаточных, сахарных, кондитерских предприятий [21–23].

Винилкетонные мономеры являются фотоинициаторами разложения полиэтилена и полистирола. Введение подобных веществ в небольшом количестве в качестве сополимера к этилену или стиролу позволяет получать пластики со свойствами, близкими к полиэтилену или полистиролу, но способным к фотодеградации [24, 25]. С целью ускорения фотодеструкции и последующего биоразложения полиолефинов в них вводят алкилкетоны, целлюлозу или фрагменты, содержащие карбонильные группы [26, 27].

Известно применение в качестве наполнителей хитина и хитозана [28, 29]. Панцири ракообразных и насекомые являются главным источником получения хитина, из них в свою очередь получают хитозан. Благодаря биосовместимости с тканями человека низкой токсичности, способности усиливать регенеративные процессы при заживлении ран и биodeградируемости, материалы на основе хитозана представляют особый интерес для медицины [30].

Трудности в разработке биodeградирующих композиционных материалов

При создании биоразлагаемых полимерных композиций на основе синтетических полимеров и крахмала, обычно требуется высокое содержание последнего, что неизбежно приводит к ухудшению технологических и эксплуатационных характеристик готовых материалов из-за неудовлетворительного распределения компонентов в полимерной матрице [31].

Биоразложение полиолефинов в присутствии крахмала является очень сложным процессом, большую роль в котором играют различные факторы, в том числе реакции окисления карбоцепных макромолекул, которые обладают известной термической и химической стойкостью [32].

Поскольку на биодеструкцию влияет большое количество факторов (температура, давление, влажность, концентрация солей, наличие или отсутствие кислорода, pH, стабильность условий среды и т.д.) прогнозировать поведение биоразлагаемых материалов и точные сроки полной биодеструкции затруднительно [33].

Кроме того, очевидно, что для увеличения производства биополимеров и композитов на их основе необходимы существенные экономические затраты и требуются значительные сельскохозяйственные площади и ресурсы для выращивания сырья.

Необходимо отметить, что в литературных источниках информации по механизмам деградации полимерных композиционных материалов представлено недостаточно. Изучение процессов разрушения материалов на основе полиолефинов с различными добавками под действием различных агрессивных факторов представляется актуальной научной и практической задачей. Свидетельством чему является растущее количество научных и обзорных публикаций на эту тему [34–36].

Одним из направлений исследований полимерных композиционных материалов является разработка биоразлагаемых композиций на основе полиолефинов и эластомеров. В качестве добавки к синтетическим полимерным материалам предложено использовать эластомеры, например, каучук (натуральный или синтетический) – продукт растительного происхождения, изделия из которого достаточно быстро подвергаются окислительной деструкции и микробиологическому разрушению [37].

Биоразлагаемые композиционные материалы на основе полиолефинов с добавками натурального и синтетического каучука.

Натуральный каучук (НК), содержащийся в млечном соке каучуконосных растений типа бразильской гевеи и одуванчика, является исключительно важным природным высокомолекулярным углеводородом, цис-полимером изопрена, характеризующийся эластичностью, водонепроницаемостью и электроизоляционными свойствами.

Двойные композиты на основе полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) и НК показывают достаточно хорошие физико-механические свойства и при этом являются биоразлагаемыми [38].

В работе [39] исследована возможность использования натурального каучука в качестве биodeградирующей добавки в количестве до 15 % масс. к полипропилену. Выявлено, что наполнение ПКМ на основе ПП натуральным каучуком не приводит к значительному снижению физико-механических характеристик, что обуславливает их применение в изделиях. В то же время введение НК в исследуемых пределах повышает их способность к деструкции.

Авторами работы [40] показано, что для модификации НК и улучшения его показателя текучести и пластифицирующих свойств может применяться масло каучукового дерева (МКД), являющегося побочным продуктом при производстве НК. Таким образом, МКД может также использоваться в качестве сырья для получения компонентов полимерных композиционных материалов.

Авторами данной статьи исследованы некоторые двойные композиции на основе ПЭ низкой плотности и НК, в том числе с различными добавками [41]. Анализ полученных результатов физико-механических свойств образцов показал, что вулканизация НК приводит к более высоким значениям и относительного удлинения, и прочности при разрыве, что обусловлено лучшим распределением натурального каучука в композициях.

Авторами данной работы также проведены исследования фазовой морфологии смесей ПЭ низкой плотности с НК, которые показывают снижение размеров доменов НК в объеме матрицы ПЭ низкой плотности с ростом его содержания в смеси, однородное распределение наполнителя в объеме, а также частичную совместимость аморфной фазы ПЭ низкой плотности с НК с формированием менее плотной межфазной области [42].

Сегодня синтетические каучуки в основном получают из побочных продуктов нефти, при этом они обладают теми же свойствами, что и натуральный каучук.

В работе [43] в качестве полимеров использованы новые композитные материалы на основе вторичного полипропилена, рисовой шелухи и синтетического этилен-пропиленового каучука (СКЭПТ) с разным массовым содержанием компонентов. Максимальная целлюлозолитическая и фенолоксидазная активность была зарегистрирована в пробах почвы, в которой содержался полимер, состоящий из 100 массовых частей вторичного полипропилена, 10 массовых частей рисовой шелухи и 30 массовых частей СКЭПТ.

В работе [44] предлагается создание смесевых полимерных композиций на основе поли-3-гидроксипропаната (ПГБ) и полиизобутилена (ПИБ). ПГБ – стереорегулярный изотактический гомополимер D(-)-3-гидроксимасляной кислоты, по свойствам аналогичный широко известному полистиролу, но выгодно отличающийся от последнего способностью к биоразрушению; ПИБ – распространенный эластомер, в комбинации с ПГБ подавляющий хрупкость термопласта и способствующий снижению стоимостных показателей полимерной композиции.

Заключение

Анализ литературных данных показал, что в области биоразлагаемых пластиков происходит постоянное увеличение производственных мощностей уже востребованных полимерных материалов, а также разработка и расширение ассортимента новых композиций, которые характеризуются экологичностью, возможностью модификации необходимых заданных сроков эксплуатации и способностью к биodeградации без вреда для окружающей среды. В связи с этим также расширяется ассортимент разработанных биоразлагающих добавок.

Одним из перспективных направлений исследований полимерных композиционных материалов является разработка биоразлагаемых композиций на основе полиолефинов и эластомеров, в частности полиэтилена и натурального каучука.

Библиография

1. Гольдфейн М.Д., Заиков Г.Е., Кочнев А.М. Основы современной стратегии в решении проблем, связанных с загрязнением земли полимерами // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17, № 13. С. 234–237.

2. Бучаченко А.Л. Нанохимия – прямой путь к высоким технологиям нового века. // Успехи химии. 2003. Т. 72, № 5. С. 419–437.
3. Березкин И.С., Грубник А.В. Проблемы переработки пластиковых отходов и теоретическое обоснование создания альтернативных технологий переработки пластика // Вестник Херсонского национального технического университета. 2016. № 2 (57). С. 37–41.
4. Лонг Ю. Биоразлагаемые полимерные смеси и композиты из возобновляемых источников. СПб.: Изд-во Научные основы и технологии, 2012. 464 с.
5. Лешина А. Пластики биологического происхождения // Химия и жизнь. 2012. № 9. С. 79–95.
6. Alanis R., Kennedy J. Advances in Polymeric Biomaterials Series: Absorbable and Biodegradable Polymers // Carbohydr. Polym. 2005. V. 62, N 3. P. 301–302.
7. Пехташева Е.Л., Неверов А.Н., Заиков Г.Е., Стоянов О.В. Биодеструкция и биоповреждения материалов. Кто за это в ответе? // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15, № 8. С. 222–233.
8. Сакаева Э.Х., Мехоношина А.В. Исследование биодеструкции отходов полимерных материалов // Транспорт. Транспортные сооружения. Экология. 2017. № 1. С. 97–105.
9. Крутько Э.Т., Прокопчук Н.Р., Глоба А.И. Технология биоразлагаемых полимерных материалов. Минск: Изд-во БГТУ, 2014. 105 с.
10. Анисимов А.А., Смирнов В.Ф., Веселов А.П. Микроорганизмы повреждают полимеры // На грани химии и биологии. М.: Знание, 1982. 64 с.
11. Котова И. Б., Тактарова Ю. В., Цавкелова Е. А., Егорова М. А. Микробная деградация пластика и пути ее интенсификации // Микробиология. 2021. Т. 90, № 6. С. 627–659.
12. Костин А. Биопластики: перспективы в России // Пластикс. 2015. № 3. С. 44–50.
13. Коротнева И.С., Дмитриев К.Е., Мухин А.С. Биоразлагаемые полимерные композиционные материалы на основе синтетических полимеров и природных компонентов // От химии к технологии шаг за шагом. 2020. Т. 1, № 1. С. 81–89.
14. Безязыкая Р.А., Кипря А.В., Сокуренок Е.Л. Применение биоразлагаемых полимерных материалов для решения экологических проблем // Пожарная и техносферная безопасность: проблемы и пути совершенствования. 2021. Т. 1, № 8. С. 41–42.
15. Козлов Г.В., Овчаренко Е.Н., Микитаев А.К. Структура аморфного состояния полимеров. М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009. 392 с.
16. Гариева Ф.Р., Каримова А.Х. Исследование путей получения и свойств потенциальных биоразлагаемых полимеров на основе полиэтилена // Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16, № 23. С. 121–123.
17. Легонькова О.А., Селицкая О.В. Микробиологическая деструкция композиционных полимерных материалов в почвах // Почвоведение. 2009. № 1. С. 71–78.
18. Бондалетова Л.И., Бондалетов В.Г. Полимерные композиционные материалы. Ч. 1: учебное пособие. Томск: Изд-во ТПУ, 2013. 118 с.
19. Роговина С.З., Ломакин С.М., Алексанян К.В., Прут Э.В. Биоразлагаемые полимерные материалы на основе полилактида // Химическая физика. 2012. Т. 31, № 6. С. 54.
20. Смыковская Р.С., Кузнецова О.П., Волик В.Г., Прут Э.В. Структура и свойства биокомпозитов на основе кератина и термопластичных полимеров // Химическая физика. 2020. Т. 39, № 5. С. 72.
21. Легонькова О.А. Упаковочные материалы из биоразлагаемых материалов на основе полилактида и крахмала // Пищевая промышленность. 2009. № 6. С. 12–13.
22. Шериева М.Л., Шустов Г.Б., Шетов Р.А. Биоразлагаемые композиции на основе крахмала // Пластические массы. 2004. № 10. С. 29–31.
23. Рыбкина С.П. Биоразлагаемые упаковочные материалы на основе полисахаридов (крахмала) // Пластические массы. 2012. № 2. С. 61–64.
24. Daglen B.C., Tyler D.R. Photodegradable plastics: end-of-life design principles // Green Chem Lett Rev. 2010. V. 3. N. 2. P. 69–82.
25. Иванов В.Б., Солина Е.В. Влияние температуры на фотодеструкцию окрашенных полимеров // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2018. № 9. С. 2–7.
26. Rabek J.F. Photosensitized Degradation of Polymers // Ultraviolet Light Induced Reactions in Polymers. 1976. V. 18. P. 255–271.
27. Гафуров С.Д., Бобоев Т.Б., Истамов Ф.Х. Влияние термомеханического воздействия на светостойкость полиэтилена // Прикладная физика. 2018. № 3. С. 70–73.
28. Varikani M., Oliaei E., Seddiqi H., Honarkar H. Preparation and application of chitin and its derivatives: a review // Iran. Polym. J. 2014. V. 23. P. 307–326.

29. Смирнов В.Ф., Смирнова Л.А., Мочалова А.Е., Кряжев Д.В., Цверова Н.Е., Зотов К.А. Деструкция микромицетами композиций на основе сополимеров хитозана с виниловыми мономерами // Биотехнология. 2011. № 4. С. 47–56.
30. Варламов В.П., Ильина А.В., Шагдарова Б.Ц., Луньков А.П., Мысякина И.С. Хитин/хитозан и его производные: фундаментальные и прикладные аспекты // Успехи биологической химии. 2020. Т. 60. С. 317–368.
31. Лескова С.А. Проблемы биodeградации полиолефинов на примере полиэтилена // Инновации. Наука. Образование. 2021. № 40. С. 309–315.
32. Колесникова Н.Н., Луканина Ю.К., Попов А.А. Биоразлагаемые композиционные материалы на основе полиэтилена и древесной муки // Деформация и разрушение материалов. 2012. № 7. С. 33.
33. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Изд-во Химия, 1976. 472 с.
34. Вихарева И.Н., Зарипов И.И., Кинзябулатова Д.Ф., Минигазимов Н.С., Аминова Г.К. Биоразлагаемые полимерные материалы и модифицирующие добавки: современное состояние. Ч. I // Нанотехнологии в строительстве. 2020. Т. 12, № 6. С. 320–325.
35. Мазитова А.К., Аминова Г.К., Зарипов И.И., Вихарева И.Н. Биоразлагаемые полимерные материалы и модифицирующие добавки: современное состояние. Ч. II // Нанотехнологии в строительстве. 2021. Т. 13, № 1. С. 32–38.
36. Мазитова А.К., Аминова Г.К., Буйлова Е.А., Зарипов И.И., Вихарева И.Н. Биоразлагаемые полимерные материалы и модифицирующие добавки: современное состояние. Ч. III // Нанотехнологии в строительстве. 2021. Т.13, № 2. С. 73–78.
37. Алексеев Е.И. Влияние добавок натурального каучука на свойства полиэтилена высокого давления // Вестник технологического университета. 2017. Т. 20, № 8. С. 20–22.
38. Mastalygina E., Varyan I., Kolesnikova N., Gonzalez M.I.C., Popov A. Effect of natural rubber in polyethylene composites on morphology, mechanical properties and biodegradability // Polymers. 2020. V. 12, N 437.
39. Юсупов Р.Р., Янов В.В., Зенитова Л.А. Композиционные материалы на основе полипропилена и натурального каучука // Вестник технологического университета. 2017. Т. 20, № 21. С. 20–23.
40. Rose K., Steinbuchel A. Biodegradation of natural rubber and related compounds: recent insights into a hardly understood catabolic capability of microorganisms // Applied and Environmental Microbiology. 2005. V. 71, N 6. P. 2803.
41. Varyan I., Mastalygina E., Kolesnikova N., Popov. A. Physical-mechanical properties of polyethylene-natural rubber blends // Journal of Physics: Conference Series. 2018. V. 1129. P. 012036.
42. I.A. Varyan, E.E. Mastalygina, N.N. Kolesnikova, and Anatoly A. Popov. Impact of natural rubber on biological fouling and degradation of polyethylene composites // AIP Conference Proceedings 2018. V. 1981. P. 020119.
43. Григориади А.С., Цветков В.О., Базунова А.А., Захаров В.П. Оценка биологической активности почвы и её участия в деструкции полимерных композитов на основе вторичного полипропилена и наполнителя из растительного сырья // Известия уфимского научного центра РАН. 2018. Т. 3, № 1. С. 95–101.
44. Фомин С.В., Бурков А.А., Иорданский А.Л. Исследование структуры и свойств биodeградируемых полимерных композиций на основе поли-3-гидроксibuтирата и полиизобутилена // Вестник казанского технологического университета. 2013. Т. 16, № 9. С. 115–119.