



## БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ И ПРИРОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ

И. С. Коротнева, К. Е. Дмитриев, А. С. Мухин

Коротнева И.С., канд. хим. наук, доцент; Дмитриев К.Е., студент-магистрант;

Мухин А.С., студент-магистрант

Институт химии и химической технологии, Ярославский государственный технический университет, Московский пр., 88, Ярославль, Российская Федерация, 150023

E-mail: korotnevais@ystu.ru; kirill1998d@gmail.com; asmukhin22@gmail.com

**Ключевые слова:**  
биоразлагаемый композиционный полимерный материал, биоразложение, латексная композиция, маканые изделия, природный наполнитель, синтетический полимер

Целью исследования является создание биоразлагаемых композиционных материалов на основе искусственных латексов синтетических полимеров и природных наполнителей. В статье приведен анализ современного состояния вопроса по методам получения биоразлагаемых полимерных материалов и методам подтверждения их биодеструкции под влиянием биотических и абиотических факторов. Представлены результаты исследования по разработке способа изготовления биодеструктурируемых полимерных материалов на основе искусственных латексов 1,4-цис-полиизопрена. Используя методику определения степени разложения полимеров в имитированных условиях компостирования при лабораторных испытаниях, доказана способность созданных полимерных композиционных продуктов к биодеструкции под воздействием почвенной микробиоты. Стимулирование процессов биоразложения происходит за счет введенных на стадии латекса природных наполнителей древесной муки и кофейного жмыха в виде заранее приготовленных суспензий. Разработанная технология позволяет получать, используя метод коагулянтного отложения, композиционные полимерные тонкопленочные материалы с регулируемым временем эксплуатации, и дает возможность снижать нагрузку на окружающую среду после утилизации отслуживших изделий путем их захоронения в почву на полигонах. Разработанные полимерные композиционные составы могут быть использованы в производстве маканых изделий, например, перчаток бытового, фармацевтического, химического назначения.

### Введение

Синтетические полимеры находят широкое применение в промышленности для изготовления изделий, например, медицинского, бытового, химического, фармацевтического, машиностроительного назначения и др. Перчатки, упаковочные материалы, одноразовые медицинские приспособления имеют короткий цикл использования от однократного применения до одного месяца. По информации на 2018 год только в России



образовалось более 3 млн. т. пластиковых отходов, а на переработку было направлено лишь 12% из указанного количества, при этом материалы частично теряют свои первоначальные механические свойства. Вследствие этого количество мусорных полигонов, забитых твердыми полимерными отходами, увеличивается ежегодно. Одной из причин бурного роста пластиковых отходов является трудность естественной деструкции синтетических полимеров: они не перерабатываются микроорганизмами из-за высокой молекулярной массы и имеют сопротивление к действию факторов окружающей среды (вода, свет, температура) из-за наличия сшивок между макромолекулами или композиционного строения изделий [1-5].

В последние годы возник новый подход к разработке полимерных материалов. Целью такого подхода является получение полимеров, которые сохраняли бы свои эксплуатационные характеристики только в течение периода потребления, а затем претерпевали физико-химические и биологические превращения под действием факторов окружающей среды и включались в процессы метаболизма природных систем. Разработка биоразлагаемых полимерных материалов может стать шагом на пути решения глобальной экологической проблемы утилизации отходов.

На сегодняшний день множество зарубежных компаний занимаются производством биодеструктируемых полимерных материалов. К примеру, компания «ICI» (Великобритания) создала новые промышленные полимерные материалы, получаемые с помощью бактерий на натуральных субстратах. Синтезируемый бактериями полимер – поли-3-гидроксibuтират – является основой композиционного материала марки «Biopol», используемого в пищевой промышленности для изготовления упаковки.

В России рынок производства биоразлагаемых полимеров представлен не широко, а импорт таких материалов обходится производителям изделий дорого. Соответственно и продукция из таких материалов (упаковка, перчатки, изделия медицинского назначения) является дорогостоящей и слабо распространена в нашей стране. Поэтому разработка и создание биодеструктируемых материалов являются сегодня актуальными задачами и имеют большие перспективы для развития [6].

В настоящее время существуют разные подходы к созданию биоразлагаемых полимерных материалов. Например, селекция специальных штаммов микроорганизмов, осуществляющих деструкцию полимеров или синтез биоразлагаемых полимерных материалов, имеющих химическую структуру, сходную со структурой природных полимеров. Помимо данных способов возможно создание композиций, основой которых являются высокомолекулярные соединения, включающие в себя различные природные наполнители, способствующие деструкции под действием микроорганизмов. В качестве таких наполнителей широкое распространение получили полисахариды, такие, как крахмал, целлюлоза, а также вещества белковой природы. Такая модификация позволяет не только снизить стоимость производства конечного продукта, но также и улучшить некоторые технологические свойства изделий. Обычно в качестве наполнителей не используют в чистом виде указанные выше вещества, а применяют отходы различных отраслей промышленности [7].



На производстве важным аспектом является экономическая составляющая. Исходя из того, что природными наполнителями могут являться отходы, то производство биоразлагаемых композиционных материалов значительно сберегает средства на их покупку. К таким отходам, например, можно отнести кофейный жмых, который является постоянным отходом организаций общественного питания. Крупнотоннажным отходом является отход деревообрабатывающей промышленности в виде древесной муки, который удобен для использования в качестве наполнителя из-за высокой степени дисперсности. Рассмотрим более подробно обоснованность применения упомянутых выше отходов для промышленного производства биоразлагаемых композиционных полимерных материалов.

Древесная мука представляет собой мелкие частицы древесины лиственных и хвойных пород деревьев. В состав частиц древесной муки входят целлюлоза, лигнин, пентозаны. Высокая термическая стойкость древесной муки (термическая деструкция начинается при 275–285 °С) дает возможность ее переработки в композиты стандартными методами. Благодаря содержанию в древесной муке целлюлозы и лигнина появляется склонность ее к биодegradации за счет ферментативного окисления грибами (пероксидаза, лакказа). В 2012 году объем получения древесной муки составил 205,7 тыс. м<sup>3</sup>, а стоимость за килограмм оценивалась в 7–12 рублей.

Кофейный жмых содержит в своем составе целлюлозу и гемицеллюлозу в количестве 20%, пектин, лигнин, микроэлементы, протеины. Кофейный жмых обладает высокой температурой термической дегradации (около 285 °С), что позволяет также использовать стандартные методы при изготовлении композиционных материалов. Способность к биодеструкции кофейного жмыха обусловлена наличием целлюлозы в его составе, а также микроэлементов и белков, механизм биоразложения которых аналогичен древесной муке [8-13].

К основным преимуществам биоразлагаемых полимеров можно отнести: возможность переработки на стандартном оборудовании; возможность использования для производства упаковочных материалов, в том числе и пищевых; отсутствие трудностей, связанных с утилизацией отходов, которые разлагаются в естественных условиях.

С точки зрения рынка, перспективы роста потребления биоразлагаемых полимеров значительны. Сформировалась рыночная ниша, появились рентабельные предприятия, свойства новых биополимеров стали приближаться к характеристикам традиционных полимерных материалов – полистирола, полипропилена и т.д. Сейчас доступными считаются более 30 различных биополимеров, которые находят широкое применение не только на рынке упаковки, но и в текстильной промышленности, сельском хозяйстве, медицине, строительстве. Практически все крупные компании в области производства полимерной продукции предложили свой ассортимент биоразлагаемых материалов [14].

Наиболее успешным считают проект, предложенный двумя крупнейшими в своих сегментах компаниями – сельскохозяйственным гигантом Cargill и лидером в производстве химических продуктов Dow Chemical, ставшими совместными предприятиями. Созданная компания Cargill Dow претендует на позиции лидера в производстве полимолочной кислоты (PLA) – полимера, изготавливаемого на основе растительных сахаров



из возобновляемых сельскохозяйственных ресурсов: зерновых и сахарной свеклы. Предполагаемая сфера применения – двуосноориентированные упаковочные пленки, жесткие контейнеры и даже покрытия. Компания утверждает, что упаковка из PLA-полимера способна полностью разлагаться в течение 45 дней при условии создания соответствующей структуры компостирования. Следует заметить, что в отличие от своих конкурентов, биополимеры от Cargill Dow оказались довольно успешными с коммерческой точки зрения. Успех подтверждается заинтересованностью в них компании Hoechst Trespaphan GmbH, известного производителя ориентированной пленки.

Приоритетным направлением получения биоразлагаемых синтетических пластиков в настоящее время является синтез соответствующих полиэфиров и полиэфирамидов. Особенно активно в этом плане работают два химических гиганта – BASF и BAYER AG. Разлагаемые сополиэфиры получают на основе алифатических диолов и органических дикарбоновых кислот. Установлено, что их склонность к биоразложению зависит от количества в эфире терефталевой кислоты по отношению к алифатической кислоте и составляет 30–55% моль. На основе такого полиэфира еще в 1995 году фирма BASF освоила производство полностью биоразлагаемого пластика Ecoflex F, применяемого для изготовления мешков, сельскохозяйственной пленки, гигиенической пленки и для ламинирования бумаги. Механические свойства Ecoflex F сравнимы с полиэтиленом низкой плотности. Из него получают пленку с высокой разрывной прочностью, гибкостью, водостойкостью и проницаемостью водных паров.

Фирмой BASF также освоен выпуск биоразлагаемых пластиков на основе полиэфиров и крахмала. Начиная со второй половины 90-х годов, фирма BAYER AG выпускает новые компостируемые биоразлагаемые в аэробных условиях термопласты ВАК-1095 и ВАК-2195 на основе полиэфирамида. Предлагаемый материал имеет высокую адгезию к бумаге, что позволяет широко использовать его для изготовления влаго- и погодостойкой упаковки, используемой в пищевой промышленности и в сельском хозяйстве. Мешки из ВАК-1095 в компосте при соответствующем увлажнении разлагаются за 10 дней на биомассу, диоксид углерода и воду.

К сожалению, вопросам разработки и практическому освоению биоразлагаемых пластиков в Российской Федерации уделяется недостаточное внимание. Хотя следует отметить, что и в нашей стране есть компании, выпускающие биodeградируемую упаковку. Одна из первых компаний в России, которая стала производить биоразлагаемые полимеры – «Евробалт», г. Санкт-Петербург. Выпускают аналогичную продукцию и ПФ «Дар», ЗАО «Тикопластик», ООО «Артипласт», ООО «Мурманскпласт», ООО «Биакспен». К сожалению, это пока единичные предложения на российском рынке биodeградируемых упаковочных материалов [15, 16].

Биоразлагаемые полимеры и материалы должны быть частично или полностью разлагаемы на минеральные (неорганические) компоненты, не производя при этом никаких вредных для окружающей среды веществ. Это определение включает не только



степень биодegradации, но и разложение полимера под действием среды и микроорганизмов на компостируемые вещества, которые нетоксичны для человека.

Таким образом, биодegradация связана с разложением органического полимера на низкомолекулярные вещества и его минерализацией, с потерей всех его исходных химических и физических свойств. Конечные продукты разложения являются безопасными для среды и человека веществами [17-19].

Для изучения способности к биоразложению в настоящее время применяют различные методы оценки биодеструктируемых полимерных материалов: испытание на грибостойкость, тест при закапывании в почву (Burialtest), определение степени разложения пластмасс в имитированных условиях компостирования при лабораторных испытаниях, определение способности к полному аэробному биологическому разложению и распаду в контролируемых условиях компостирования, использование метода с применением анализа выделяемого диоксида углерода [20-22].

### **Основная часть**

В настоящей работе для создания полимерной основы композиционного материала был использован искусственный латекс цис-1,4-полиизопрена (СКИ-3), пленки на основе которого отличаются хорошей газо- и паронепроницаемостью, гипоаллергенностью.

Первым этапом создания маканых изделий являлось получение искусственного латекса. Суть процесса заключалась в предварительном приготовлении органического раствора синтетического каучука с последующим его эмульгированием с растворами поверхностно-активных веществ и вакуумной отгонкой растворителя до образования водной дисперсии полимера. Для приготовления эмульсии в бак эмульсионной машины добавлялась вода, свежеприготовленный раствор казеината натрия и при включении машины небольшими порциями приливался раствор СКИ-3. Процесс эмульгирования продолжался до образования устойчивой эмульсии молочного цвета. Из полученной эмульсии на первом этапе осуществлялась отгонка растворителя при атмосферном давлении в присутствии азота, необходимого для снижения количества образующегося коагулюма. На втором этапе осуществлялось концентрирование полученного латекса под вакуумом [23, с. 280].

Придание биодegradируемых свойств полимерному продукту обеспечивалось вводимыми природными наполнителями – древесной мукой, различных дисперсологических фракций, кофейным жмыхом.

Приготовление латексной композиции для изготовления маканых изделий осуществлялось путем последовательного введения в концентрированный латекс СКИ-3 следующих ингредиентов: неионогенного эмульгатора ОП-10 для дополнительной стабилизации композиции, дисперсии серы, оксида цинка, диэтилдитиокарбамата цинка, раствора диэтилдитиокарбамата натрия, представляющих собой вулканизирующую систему, а также дисперсии природного наполнителя для обеспечения биодеструкции



композиционного материала. Введение компонентов проводилось при медленном перемешивании, затем латексная композиция выдерживалась для созревания.

Для создания полимерных пленок был выбран способ коагулянтного отложения, в соответствии с этим необходимо приготовление раствора коагулянта. В результате проведенных исследований в качестве коагулянта был выбран водный раствор хлорида кальция, который обеспечивал равномерное покрытие форм для макания, способствовал более легкому съему изделий с форм [23, с. 281].

При получении маканых изделий подготавливались формы для макания, которые подвергались очистке и сушке. Для создания пленок были выбраны фарфоровые формы с гладкой глазированной поверхностью, что способствовало легкому их снятию с форм.

Погружение формы в коагулянт осуществлялось равномерно, плавно и достаточно медленно, чтобы не увлекать пузырьки воздуха. Наиболее приемлемая скорость погружения в работе определена как 0,6-1 см/с. Скорость извлечения форм из водного коагулянта выбрана в пределах 0,5 см/с.

Затем формы плавно погружались в приготовленную латексную композицию. Оценить правильность скорости погружения можно по выпуклой форме мениска между латексной композицией и формой. В работе скорость погружения составляла 1,5–3 см/с. Время выдержки формы в латексной композиции определялась требуемой толщиной изделия и подбиралась экспериментально для конкретных условий. Для исключения длительного выдерживания формы в латексной композиции применялся метод повторного макания. Форма повторно опускалась в коагулянт, а затем снова в латексную композицию. При этом способом очень важным являлся выбор времени сушки латексного геля и коагулянта перед повторным погружением. Ошибка на этом этапе может привести к расслоению изделия.

Извлечение форм из латексной композиции проводилось медленно для того, чтобы избыток латексной композиции удалился в процессе подъема. Рекомендуемая скорость извлечения 0,5-1 см/с. После извлечения формы избытку композиции давали стечь и начинали медленно вращать форму с выбранной скоростью (6 об/мин) для равномерного распределения латексного геля по поверхности. Процесс сушки осуществлялся в конвективной сушилке за счет подачи теплого воздуха до полного удаления влаги.

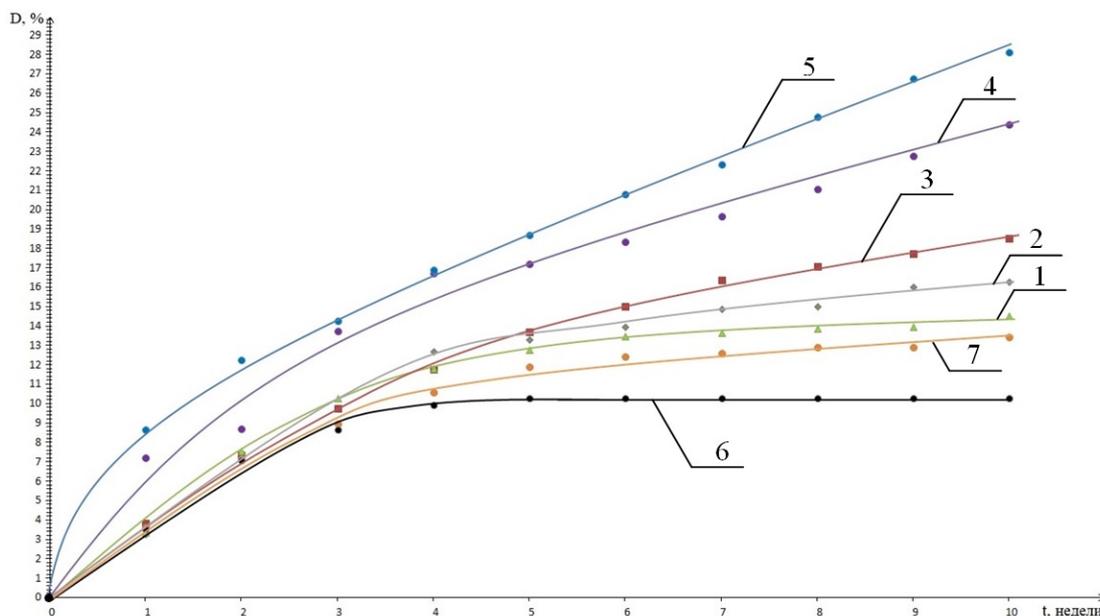
После высыхания пленок проводили процесс вулканизации изделия при температуре 130-140 °С. Заключительными стадиями являлись отмывка полученных изделий от некаучуковых веществ и снятие изделия с формы. Отмывка осуществлялась погружением формы с изделием в дистиллированную воду на 30 минут. При этом наибольшей эффективности удавалось добиться за счет увеличения кратности смены воды. Снятие пленок с форм осуществлялось вручную.

Аналогичным образом были получены образцы полимерных пленок синтетического изопренового каучука (СКИ-3), обладающих потенциальной способностью к биоразложению с двумя типами наполнителей – древесной мукой и кофейным жмыхом.

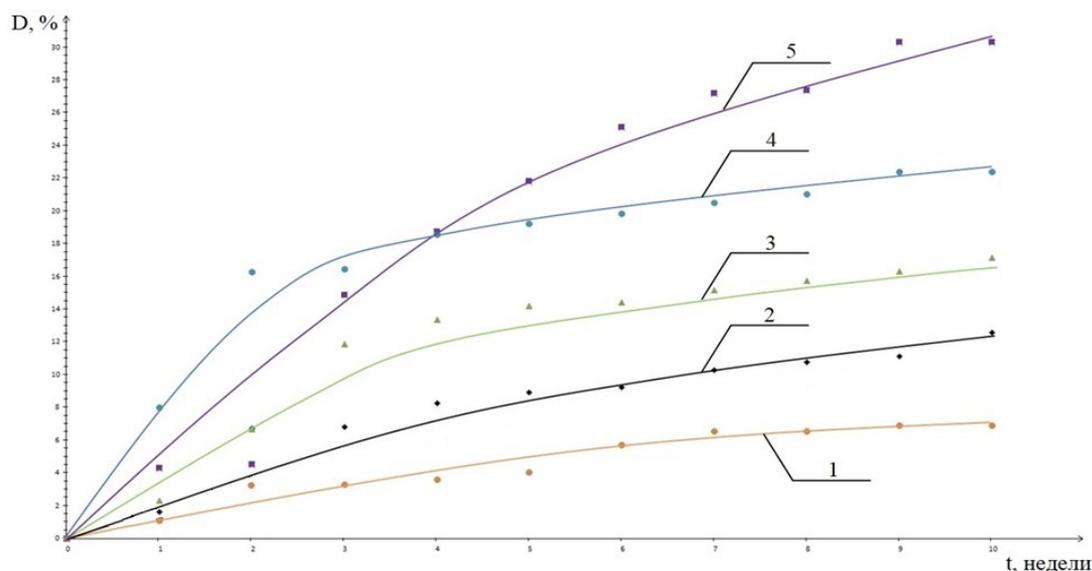


С целью подтверждения возможности биодеструкции полученных образцов композиционного полимерного материала проводились испытания в соответствии с ГОСТ Р 57225-2016 (ИСО 20200:2015).

В результате проведения исследования были получены зависимости степени биодеструкции  $D$  от времени  $t$  (рис. 1, 2).



**Рис. 1.** Зависимость степени биодеструкции полимерных пленок от времени компостирования: пленки на основе СКИ-3, наполнитель – древесная мука, фракция 200 мкм: 1 – 5 м.ч.; 2 – 10 м.ч.; 3 – 15 м.ч.; 4 – 20 м.ч.; 5 – 25 м.ч.; фракция 400 мкм: 6 – 2,5 м.ч.; 7 – 5 м.ч.



**Рис. 2.** Зависимость степени биодеструкции полимерных пленок от времени компостирования: 1 - СКИ-3, без наполнителя; 2 - СКИ-3, наполнитель – кофейный жмых: 2,5 м.ч.; 3 - 10 м.ч.; 4 - 15 м.ч.; 5 - 20 м.ч.

С увеличением количества природных компонентов увеличивалась и степень биодеструкции, при введении более высокодисперсного наполнителя за период проведения



эксперимента процесс шел более интенсивно. Кофейный жмых по сравнению с древесной мукой являлся лучшим стимулятором биодеструкции, видимо, за счет присутствия белковых соединений в его составе. Полимерные пленки за время проведения испытаний фрагментировались на частицы размером 2-10 мм, и проведение дальнейших испытаний по этой причине не представлялось возможным.

### Выводы и рекомендации

В результате проведения исследования показана потенциальная способность к биоразложению образцов разработанного композиционного полимерного материала на основе синтетических полимеров и природных наполнителей. Результатом исследования стала технология создания и состав латексной композиции для получения тонкопленочных маканых изделий, содержащих природные наполнители, которые вводились на стадии латекса.

Следует отметить значимость проводимых исследований для нашей страны, поскольку в России такие изделия в настоящее время представлены слабо. Расширение использования биодеструктурируемых полимерных продуктов при производстве упаковочных материалов, предметов медицинского и бытового назначения может являться одним из перспективных путей решения экологической проблемы, связанной с накоплением полимерных отходов.

### Литература

1. **Пипия Л.К. Елкин А.Г.** Переработка пластмасс: оценка рынка и перспективы. Наука за рубежом. М.: Изд-во РАН, 2018. № 75. 33 с.
2. **Navinchandra, G.S.** Biodegradable and Biocompatible Polymer Composites: Processing, Properties and Applications / Navinchandra Gopal Shimpi. UK: Woodhead Publishing, 2017. 434 p.
3. **Потапова, Е.В.** Проблема утилизации пластиковых отходов. Известия Байкальского государственного университета. Иркутск: Изд-во БГУ, 2018. № 4. С. 535-544. DOI 10.17150/2500-2759.2018.28(4).535-544.
4. **Федотова О.Б.** Малоотходные технологии упаковочных материалов и перспективы их развития. Актуальные вопросы молочной промышленности, межотраслевые технологии и системы управления качеством. М.: Изд-во ВНИИМП, 2020. № 1. С. 560-565. DOI 10.37442/978-5-6043854-1-8-2020-1-560-565.
5. **Дмитриенко В.П. [и др.]** Оценка экологической безопасности термопластичных материалов на основе линейных полимеров. Экология промышленного производства. М.: Изд-во «Компас», 2018. № 1. С. 52-59.
6. Патент № 2352597 Российская Федерация. Биоразлагаемая гранулированная полиолефиновая композиция и способ ее получения / А.Н. Пономарев, опубл. 2009.
7. **Волова, Т.Г.** Разрушаемые микробные полигидроксиканоаты в качестве технического аналога неразрушаемых полиолефинов. *Журнал Сибирского федерального университета. Биология*. Красноярск: Изд-во СФУ, 2015. № 2. С. 131-151. DOI: 10.17516/1997-1389-2015-8-2-131-151.
8. **Vroman Isabelle, Tighzert Lan.** Biodegradable polymers. Materials. Paris, 2009. № 2. PP. 317-320.
9. **Long Yu.** Biodegradable polymer blends and composites from renewable resources. Hoboken: John Wiley & Sons, 2009. 487 p.
10. **Susheel K.** Biodegradable green composites. Hoboken: John Wiley & Sons, 2016. - 380 p.
11. **Пантюхов, П.В.** Особенности структуры и биодеградация композиционных материалов на основе полиэтилена низкой плотности и растительных наполнителей. М.: ИБХФ РАН, 2013. 128 с.



12. **Роговина С.З.** Биоразлагаемые полимерные композиции на основе синтетических и природных полимеров различных классов // Высокомолекулярные соединения. М.: Изд-во Инст-т нефтехим. синтеза, РАН, 2016. № 1. С. 68-80. DOI: 10.17516/1997-1389-2015-8-2-131-151.
13. **Elisa Barbosa de Brito, Lucas Galhardo Pimenta Tienne, Suellem Barbosa Cordeiro, Maria de Fátima Vieira Marques.** Development of polypropylene composites with green coffee cake fibres subjected to water vapor explosion. Waste and biomass valorization. 2020. 13 p.
14. **Буряк В.П.** Биополимеры – настоящее и будущее. *Полимерные материалы*, 2005. №12. С. 22-27.
15. **Готлиб Е.М., Голованова К.В., Селехова А.А.** Пути создания биоразлагаемых полимерных материалов и их получение на основе пластифицированных диацетатов целлюлозы: монография. Казань: КНИТУ, 2011. 132 с
16. **Пармухина Е.Л.** Российский рынок биоразлагаемой упаковки. *Экологический вестник России*. М, 2011. С. 46-48
17. **Базунова М.В., Прочухан Ю.А.** Способы утилизации отходов полимеров. *Вестник Башкирского университета*. Уфа: Изд-во Башкирск. ун-та, 2008. № 4. С. 875-885
18. **Суворова, А.И., Тюкова И.С.** Вторичная переработка полимеров и создание экологически чистых полимерных материалов. УМКД УГУ им. Горького. Екатеринбург, 2008. 126 с.
19. **Штильман, М.И.** Биодegradация полимеров. *Журнал Сибирского федерального университета. Биология*. Красноярск: Изд-во СФУ, 2015. № 2. С. 113-130. DOI: 10.17516/1997-1389-2015-8-2-113-130.
20. **Белик Е.С., Рудакова Л.В., Куликова Ю.В., Бурмистрова М.В., Слюсарь Н.Н.** Оценка эффективности биодegradации полимерных композиционных материалов. Пермь: Вестник НГУ, 2017. № 4. С. 111-118
21. **Ермолович О.А., Макаревич А.В., Гончарова Е.П., Власова Г.М.** Методы оценки биоразлагаемости полимерных материалов. *Биотехнология*. М.: Изд-во ГосНИИгенетика, 2005. № 4. С. 47-54
22. **Глаголева А.А., Смирнов Е.Ф., Мочалова А.Е. и [др.]** Изменение физико-механических свойств композиций на основе поливинилхлорида и природных полимеров в процессе микробиологических повреждений. *Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского*. Нижний Новгород: Изд-во Нижегородского ун-та им. Н.И. Лобачевского, 2013. № 5. С. 129-132
23. **Коротнева И.С., Мухин А.С., Дмитриев К.Е.** Технология получения биодеструктурируемых полимерных пленок на основе искусственных латексов синтетических полимеров и природных наполнителей. *Международная научно-практическая конференция «Образование, наука и технологии: актуальные вопросы, инновации и достижения»*. М., 2020. С. 279-282.

Поступила в редакцию 11.09.2020

Принята к опубликованию 15.10.2020