

Состав, старение и разрушение биоразлагаемых пакетов

Работа выполнена: Матвеев Капиталина Игоревна - 11Л

Научный руководитель: Менделеев Дмитрий Иванович, научный
сотрудник лаборатории полимерных композитов ИНХС РАН

2023-2024 гг.

Актуальность

В год производится $4 \cdot 10^8$ тонн пластиковых отходов, из которых около $2,3 \cdot 10^7$ тонн — одноразовые пакеты.

Их сбор, разделение и подготовку к дальнейшей переработке чересчур затратны по сравнению с более массивным пластиковым мусором.



<https://jump.finance/upload/medialibrary/5ef/16dfoh90c85ywgx3y8a5dh5ggwu89h6s.png>



<https://ecosphere.press/wp-content/uploads/2021/08/486a41c9363d59dc6400e0f77ba9bcde-960x594.jpg>

Один из способов решения проблемы — разработка и замена материалов на:

- специализированные биоразлагаемые полимеры
- крупнотоннажные синтетические полимеры с ускоряющими разложение добавками

Цели исследования:

- Изучить состав «экопакетов»
- Сравнить скорость и глубину их разрушения в одинаковых условиях

Задачи исследования:

- Собрать и охарактеризовать «экопакеты» разных производителей, определить их состав
- Провести старение в одинаковых контролируемых условиях
- Провести анализ полученных данных, связать отличия в скорости и глубине окисления образцов с различиями в их составе



<https://24paketa.ru/upload/iblock/019/0193ae4087ab1a22520c1493ae2f4b16.jpg>

Литературный обзор

Требования к биоразлагаемой полиолефиновой упаковке толщиной до 250 мкм:

- Условия термического старения (400 и 800 ч при 60°C) эквивалентны 1 и 2 годам хранения пакетов при 20°C до использования (ГОСТ 34281-2017)
- Условия фотоокислительного старения эквивалентны 3–5 месяцам воздействия солнечных лучей (в зависимости от времени года)

Материалы и методы



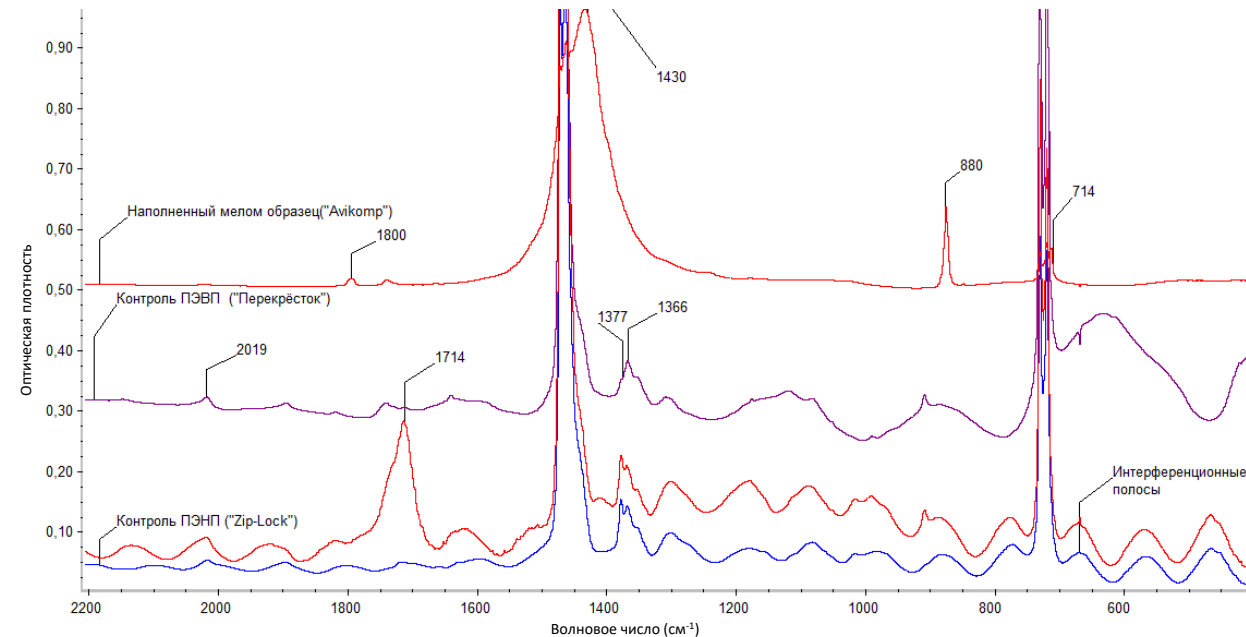
Было приобретено 2 контрольных пакета и 16 биоразлагаемых пакетов. Из них 2 изготовлены по технологии **Mater-bi** и не содержат полиолефины и по одному технологий **d2w** и **Polymateria**

Материалы и методы

Искусственное старение проведено в вентилируемом термостате (400 и 800 ч при 60°C), затем образцы подвергли фотоокислению УФ-лампой (освещенность 12 Вт/м², 37 °C, 340 ч)

Естественное старение закрепленных в рамках пленок проведено в открытом коробе , закрепленном под углом 20° на южном фасаде, с 3 февраля по 3 марта (2 мес.) и по 3 сентября (7 мес.)

Средние значения УФ-радиации в эти сроки: 16±1 и 124±7 МДж/м², при годовой 147±4 МДж/м²



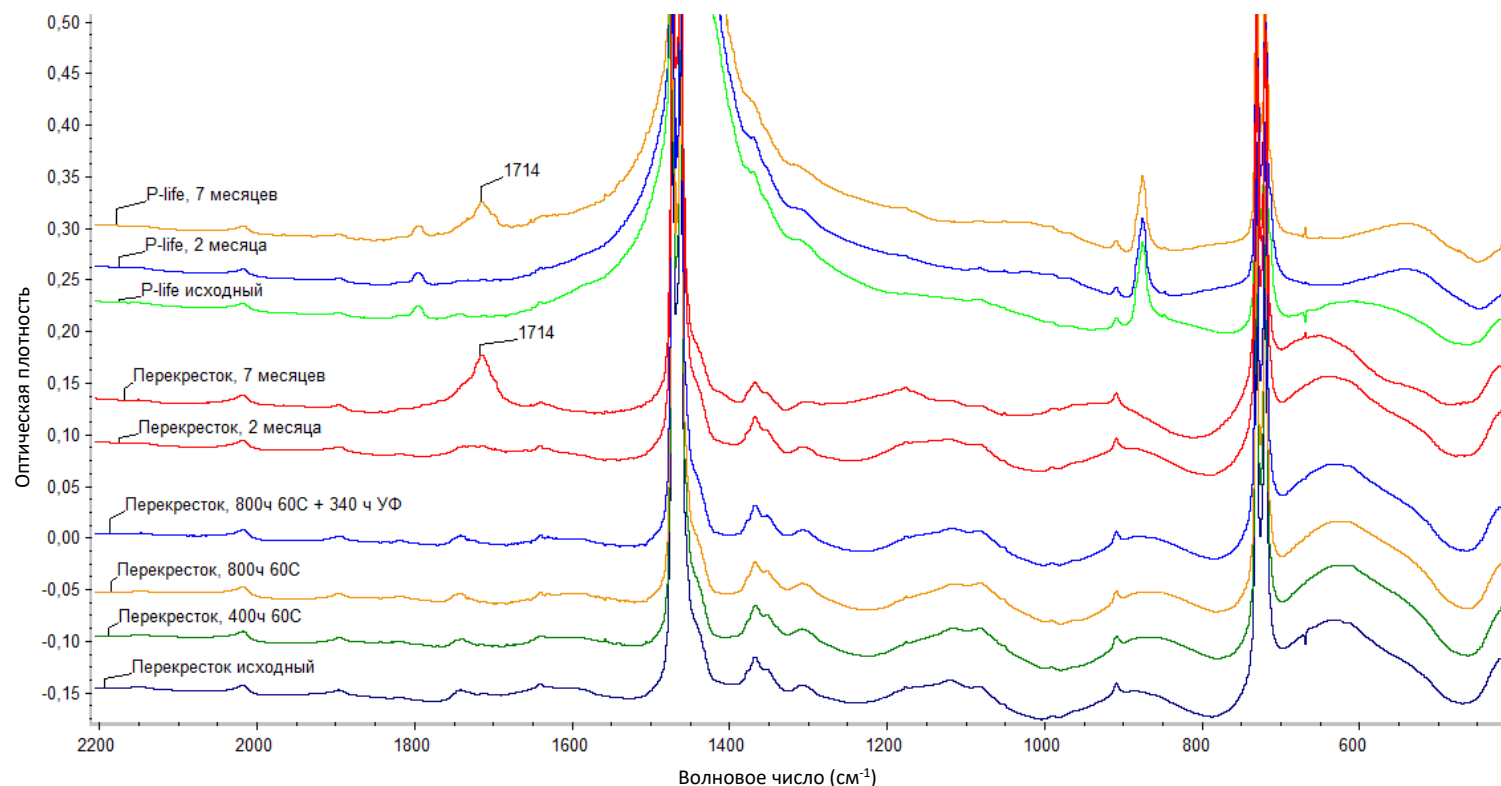
Полученные результаты

Состав образцов

№	Маркировка образца	Тип материала	Толщина, мкм	Наполнитель (содержание, мас. %)	Указанный срок хранения, технология
1	Purio Eco	ПЭВП	17	Мел, до 5%	12 месяцев
2	Globus	ПЭ	20	Мел, до 10%	12 месяцев
3	Smart	ПЭВП	22	Мел, до 5%	24 месяца
4	Antella	ПЭНП	26	Мел, до 10%	
5	Celesta	ПЭВП	8	Мел, до 5%	24 месяца
6	Goodesta	ПЭВП	9	Мел, до 7%	
7	Avikomp	ПЭ	11	Мел, ~ 21%	неограничен
8	UFAPACK	ПЭВП	12	Мел, ~7%	неограничен
9	Да!	ПЭ	24	Мел, ~10%	12 месяцев Polymateria
10	Ашан (серый)	ПЭНП	49	Мел, до 5%	12 месяцев
11	Artecarta Café	ПЭНП	57	Сажа	
12	Laguna	ПЭНП	30	BaSO ₄	
13	DutyFree	ПЭВП	85	Не наполнен	d2w
14	Даниловский рынок	ПЭ	18	Мел, до 10%	
15	Перекресток	ПЭВП	19	Не наполнен	Контроль
16	Zip-Lock	ПЭНП	33	Не наполнен	
17	Aqua sapone	ПБАТ	23	Кукурузный крахмал, до 40% [5]	Mater-bi
18	Ашан	ПБАТ	20		

Полученные результаты

При ускоренном старении, а также после 2 месяцев естественного старения в ИК-спектрах образцов полностью отсутствуют изменения, связанные с окислением ПЭ, вне зависимости от указанного срока хранения. Соответственно, ни один из пакетов не отвечает требованиям для оксо-биоразлагаемой упаковки и биоразлагаемых полиолефинов

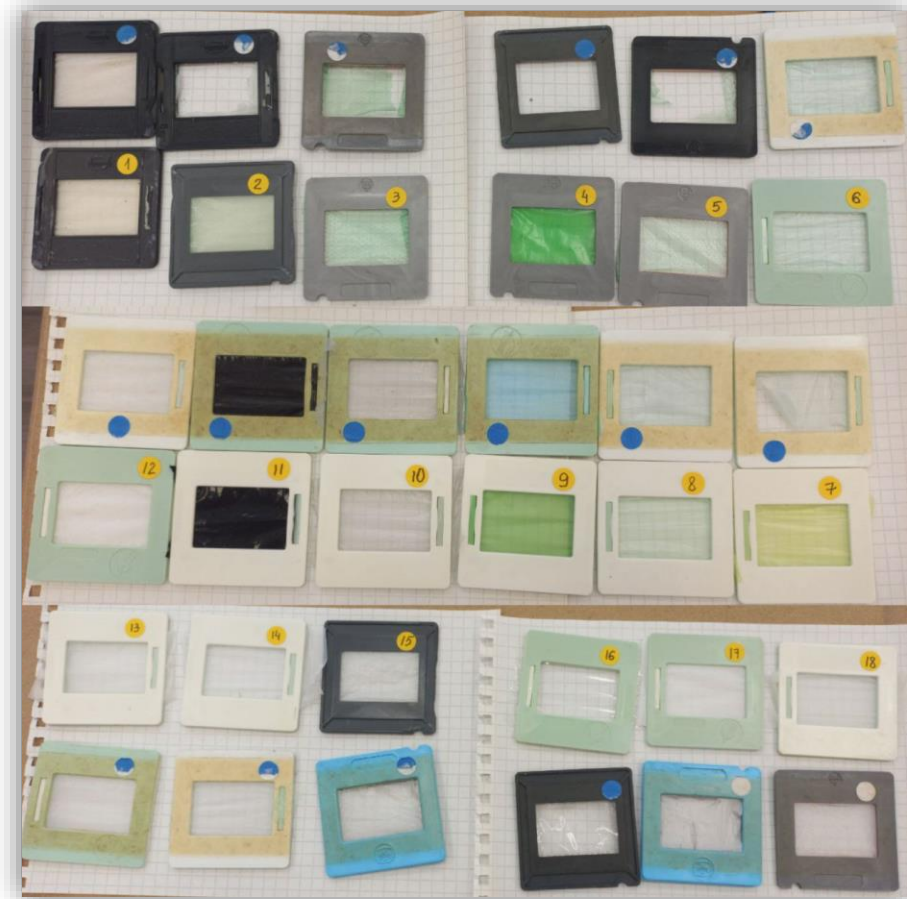


*Результаты старения на спектрах контрольного («Перекрёсток»)
и наполненного мелом («P-life») образцов; для остальных ситуация аналогичная*

Полученные результаты

Результаты окисления образцов

№	Образец	Материал	Толщина до/после, мкм*	Степень разрушения	Карбонильный индекс за 7 мес	
					[8]	[7], на 1 мм
1	Purio Eco	ПЭВП	24 / 22	Не изменился	0,20	6,82
2	Globus	ПЭ	--	Практически полностью развалился	0,52	--
3	Smart	ПЭВП	20 / 17	Треснул	0,35	3,09
4	Antella	ПЭНП	34/--	Полностью развалился	—	--
5	Celesta	ПЭВП	--	Практически полностью развалился	0,40	--
6	Goodesta	ПЭВП	9	Не изменился	0,07	1,44
7	Avikomp	ПЭ	19 / 11	Треснул	0,10	6,00
8	UFAPACK	ПЭВП	15 / 12	Не изменился	0,10	1,83
9	Да!	ПЭ	36	Изменил цвет	0,04	2,46
10	Ашан (серый)	ПЭНП	52	Не изменился	0,26	3,96
11	Artecarta Café	ПЭНП	63	Не изменился	0,22	3,26
12	Laguna	ПЭНП	--	Не изменился	0,13	4,03
13	DutyFree	ПЭВП	123	Не изменился	0,19	3,25
14	Даниловский рынок	ПЭ	18/--	Не изменился	0,07	2,22
15	Перекресток	ПЭВП	19	Не изменился	0,48	2,89
16	Zip-Lock	ПЭНП	48	Не изменился	0,36	6,30
17	Aqua sapone	ПБАТ		Не изменился	—	
18	Ашан	ПБАТ		Не изменился	—	



Состояние образцов до (жёлтая метка) и после (синяя метка) экспонирования в течение 7 месяцев.

*Определена по интерференционным полосам; если наблюдалось уменьшение при естественном старении — новая толщина указана через дробь; -- полосы не выражены

Итоги и выводы

- Скорость окисления почти всех образцов сопоставима со скоростью разрушения контрольных или существенно ниже
- Разрушение за время экспонирования (почти полностью охватившее тёплый сезон) наблюдалось только для трёх образцов
- Сроки разрушения остальных при фотоокислительной деструкции в условиях Москвы явно превышают 1 год, очевидной связи с толщиной, типом материала или указанным сроком хранения нет
- Снижение толщины наблюдалось только для пакетов Purio Eco, Smart, Avikomp и UFAPACK, разрушились Globus, Avikomp, Antella и Celesta, сильнее всех окислились Purio Eco и Avicomp.

Список литературы

1. Romano A, Sotis C. Odi et Amo: a nudge to reduce the consumption of single-use carrier bags // Waste Management, 2021, № 120, pp. 382–391. doi:10.1016/j.wasman.2020.09.021
2. «Моно против мульти» (интервью с Вадимом Кушнером) // Полимерные материалы, 2023, № 9, с. 3
3. Mastalygina E., Abushakhmanova Z., Poletto M., Pantyukhov P. Biodegradation in Soil of Commercial Plastic Bags Labelled as “Biodegradable” // Materials Research, 2023, № 26, e20220164. doi:10.1590/1980-5373-MR-2022-0164
4. Qi R., Jones D.L., Liu Q., Liu Q., Li Z., Yan C. Field test on the biodegradation of poly(butylene adipate-co-terephthalate) based mulch films in soil // Polymer Testing, 2021, № 93, 107009. doi:10.1016/j.polymertesting.2020.107009
5. Feuilloy P, César G, Benguigui L, Grohens Y, Pillin I, Bewa H, et al. Degradation of polyethylene designed for agricultural purposes // Journal of Polymers and the Environment, 2005, №13(4), pp. 349–355. doi:10.1007/s10924-005-5529-9
6. Briassoulis D, Babou E, Hiskakis M, Kyrikou I. Degradation in soil behavior of artificially aged polyethylene films with pro-oxidants // Journal of Applied Polymer Science, 2015, № 132(30), pp 1–19. doi:10.1007/s10924-005-5529-9
7. Оксо-биоразлагаемая упаковка. Метод оценки оксо-биodeградации полимерных пленок. ГОСТ 34281–2017: введен в действие 08.02.2018 (Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии)
8. Пластмассы. Полиолефины биоразлагаемые в открытой наземной среде. Технические требования. ПНСТ 805–2022 (PAS 9017:2020): введен в действие 23.12.2022 (Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии)
9. W. Abdelmoez, I. Dahab, E.M. Ragab, O.A. Abdelsalam, A. Mustafa Bio- and oxo-degradable plastics: Insights on facts and challenges // Polymers for Advanced Technologies, 2021, 32, 1981-1996. doi:10.1002/pat.5253
10. G. Hill, C. Moreira. Correlation of a Temperate UV-Weathering Cycle to Outdoor Exposure for the Determination of the Environmental Instability of Polyethylene Films Using HT-GPC Analysis // Polymers, 2021, 13, 591. doi:10.3390/polym13040591
11. J.V. Gulmine, P.R. Janissek, H.M. Heise, L. Akcelrud. Polyethylene characterization by FTIR // Polymer Testing, 2002, 21, 557–563
12. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Практическое руководство. Москва: "Мир", 1965. 216 с – с. 125
13. Е.И. Незваль. Особенности режима УФ радиации 300–380 нм / в сб. «Эколого-климатические характеристики атмосферы в 2011 г. по данным метеорологической обсерватории МГУ»; под ред. Чубаровой Н.Е. – М.: МАКС Пресс, 2012, с. 123–135

Спасибо за внимание!

Материалы и методы

- полосы при 1366 см^{-1} и 2020 см^{-1} соответствуют деформационным колебаниям С–Н связи ПЭ
- отношение интенсивностей полос $1377/1366\text{ см}^{-1}$ используется для определения разветвлённости ПЭ по содержанию СН₃-групп (для ПЭВП < 1, для ПЭНП > 1)
- полосы $1420\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ также относятся к колебаниям С–Н связей и используются для расчёта карбонильного индекса
- полосы при $1700\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ соответствуют колебаниям С=О связи карбонильных групп, образующихся при окислении ПЭ, и используются при расчёте карбонильного индекса
- присутствие сажи определяется по наклону базовой линии спектра вследствие рассеяния ИК-излучения, присутствие мела — по полосам 1800 , 1430 , 880 и 714 см^{-1}
- для образцов с высоким содержанием мела оно определяется количественно после сжигания в муфельной печи при 950°C , для остальных - по интенсивности полосы 880 см^{-1}
- по синусоидальным интерференционным полосам в правой части спектра в случае их наличия рассчитывается толщина полиэтиленовой плёнки