СОСТАВ, СТАРЕНИЕ И РАЗРУШЕНИЕ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПАКЕТОВ

В мире ежегодно производится $4 \cdot 10^8$ тонн пластиковых отходов, среди них одноразовых пакетов около $2,3 \cdot 10^7$ тонн [1]. При этом вторичная переработка пакетов толщиной менее 50 мкм экономически нецелесообразна [2] — их сбор, разделение и подготовка к дальнейшей переработке (дробление, отмывка и пр.) чересчур затратны по сравнению с более массивным пластиковым мусором. Поэтому они в конечном итоге так или иначе остаются разлагаться в окружающей среде естественным образом (под действием ультрафиолета, температуры, влажности, микроорганизмов).

Одним из способов решения этой проблемы является разработка и замена материалов, из которых изготавливаются пакеты, на разлагающиеся естественным образом в достаточно короткий срок (так называемые «экопакеты»). Такие пакеты могут создаваться как на основе специализированных биоразлагаемых полимеров, например полибутиленадипаттерефталата (ПБАТ) [3, 4] или поликапролактона (ПКЛ) [5] с добавками крахмала, так и на основе крупнотоннажных синтетических полимеров с ускоряющими разложение добавками. Под действием абиотических факторов такие материалы после использования способны достаточно быстро разлагаться на низкомолекулярные, безвредные для окружающей природы вещества, пригодные для дальнейшего потребления микроорганизмами.

В настоящее время «экопакеты» продают многие известные фирмы. Выбирая их, покупатели считают, что тем самым вносят свой вклад в защиту окружающей среды. В связи с этим, актуальным является исследование — действительно ли материалы, из которых изготовлены данные изделия, достаточно быстро разлагаются.

Цель: изучить состав «экопакетов», сравнить скорость и глубину их разрушения в одинаковых условиях.

Задачи исследования:

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

В России требования к биоразлагаемой полиолефиновой упаковке толщиной до 250 мкм на основе полиолефинов регламентируются стандартами [7] и [8]. Согласно им, в естественных условиях процессами разложения управляют фототермическое и термическое окисления. Развитие этих видов окисления определяется накоплением карбоксильных групп, которое можно определить с использованием инфракрасной (ИК) Фурье-спектроскопии по увеличению поглощения в полосе 1714 ($1700\text{--}1800\text{ см}^{-1}$) вследствие климатического старения.

Условия термического старения в [7] (400 и 800 ч при 60°C) эквивалентны 1 и 2 годам хранения пакетов при 20°C до использования; условия фотоокислительного старения — эквивалентны 3–5 месяцам воздействия солнечных лучей (в зависимости от времени года). Условия климатического старения в [8] в течение 14-дневного периода соответствует примерно 3 месяцам пребывания на открытом воздухе в условиях Флориды.

В качестве материалов исследования были приобретены 2 контрольных пакета и 16 биоразлагаемых пакетов разных производителей. Из них 2 изготовлены по технологии *Mater-bi*, и не содержат полиолефины, и по одному технологий *d2w* и *Polymateria*.

Состав образцов и изменения при их климатическом старении были определены методом ИК-спектроскопии плёнок на пропускание на ИК-Фурье спектрометре Bruker Alpha II.

После определения состава образцы были подвергнуты ускоренному искусственному и естественному старению. Искусственное старение проводили в вентилируемом термостате камеры ПАТРИОТ КХТВ-100 при температуре 60°C в течение 400 и 800 часов [7], затем после подвергли фотоокислению УФ-лампой Vilber Lourmat при освещённости 12 Вт/м² и 37°C в течение 340 часов (14 суток).

Естественное старение закреплённых в рамках плёнок проводили в открытом коробе, закреплённом под углом 20° на обращённом к югу фасаде здания, с 3 февраля по 3 марта (2 мес.) и 2 сентября (7 мес.) 2024 года (рис. 3). Средние значения УФ-радиации (300–380 нм) в эти сроки для Москвы составляют 16±1 и 124±7 МДж/м², при годовой 147±4 МДж/м² [13].

Из 16 образцов 2 представляли собой ПБАТ (технология Mater-bi) и не подпадают под действие стандартов, остальные сделаны из полиэтилена низкой (3 шт.) и высокой (5 шт.) плотности. Один образец содержит сажу, 11 шт. — карбонат кальция (мел, в количестве до 21%); для некоторых из них (№№ 2,7,9,14) определить тип ПЭ не было возможным из-за сильных полосы мела 1430 см⁻¹. В №12 обнаружен сульфат (предположительно) бария.

В образцах №№7,10,12,15 обнаружена слабая полоса сложных эфиров 1740 см⁻¹, относящаяся, видимо, к светостабилизатору, или, наоборот, к добавкам, ускоряющим разложение [11]. Толщина образцов измерена микрометрически, средняя по 8-16 слоям.

При ускоренном старении в ИК-спектрах образцов после 400 и 800 часов термоокисления и последующих 340 часов фотоокисления, а также после 2 месяцев естественного старения полностью отсутствуют изменения, связанные с окислением ПЭ, вне зависимости от указанного срока хранения. Соответственно, ни один из пакетов не отвечает требованиям [7] и [8] для оксо-биоразлагаемой упаковки и биоразлагаемых полиолефинов.

Спустя 7 месяцев экспонирования для некоторых образцов наблюдалась полная или частичная деструкция. На ИК-спектрах зарегистрировано появление полос в диапазоне 1700–1800 см⁻¹, свидетельствующих о том, что за это время пакеты частично окислились, однако даже для развалившихся на части карбонильный индекс не достигает необходимых значений — не менее 1 по [8], и не менее 10 на 1 мм толщины по [7].

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 использованных источников:

[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] Feuilloley 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