



Біорозкладальні полімери – тенденція чи кон'юнктура?

В.М. Кривошей, к.х.н., ІАЦ «Упаковка», м. Київ

Ще раз торкнутися проблеми, означеної в назві цього матеріалу, мене спонукали непередбачувані за задумом та результатом розмови на шпальтах різних ЗМІ про шкоду, яку завдає довіллю полімерна упаковка (пакети, мішки, пляшки, коробки, банки тощо), та визначення використання біорозкладальних полімерів для виготовлення упаковки як основного напрямку зменшення або зовсім ліквідації цієї шкоди.

Для загального розуміння цієї проблеми суспільством, у тому числі серед професіоналів, не вистачає достатньої інформації та методологічного підходу, який не тільки визначив би всі фактори цієї комплексної проблеми, але й розклав би їх за пріоритетністю їх вирішення. Сама назва цих факторів – термінологічні, екологічні, технологічні, економічні, ринкові, соціальні (напевно, хтось може доповнити) – окреслює їх різноманітність та складність підходів до розуміння їх впливу на вирішення загальної проблеми. Мета статті – надати системну інформацію про біорозкладальні полімери для упаковки. Маю надію, що в цій статті читачі знайдуть відповіді на деякі питання проблеми.

Соціальні та термінологічні нюанси

Останнім часом префікс «біо» можна зустріти в означенні різноманітних термінів. Завдяки зусиллям мас-медіа він став ознакою безпечності для людини та довкілля, своєрідним екологічним трендом (рис. 1). ЗМІ пропагують, що біопаливо, біохарчі, нарешті біополімери є екологічно безпечною продукцією, не розуміючи до кінця суть, рівень та вартість цієї безпечності.

Залишимо біопаливо, біохарчі та інші «біо» для відповідних фахівців та зосередимо увагу на біорозкладальних полімерах для виготовлення упаковки. Саме з увагою до пакування повторимо ще раз визначення кількох важливих термінів, які найчастіше зустрічаються в сучасній пакувальній індустрії відносно біоматеріалів [1].

Біополімери – натуральні полімери або полімери, які виробляють з рослинної, відновлюваної сировини.

Біорозкладальність – здатність полімерів розкладатися в певних умовах довкілля та за наявності селективно діючих мікроорганізмів.

Біорозкладальні полімери – полімери, які мають властивість біорозкладатись. За способом виготовлення їх поділяють на кілька груп:

- біорозкладальні природні полімери;
- біорозкладальні синтетичні полімери;
- мікробіологічні синтезовані полімери та їх суміші;
- композиційні матеріали на основі модифікованих крохмалів [2].

Виходячи з цих визначень, треба розуміти, що не всі біополімери є біороз-

кладальними і не всі біорозкладальні полімери виготовляють із натуральної сировини.

Для розуміння появи та використання для виготовлення упаковки біорозкладальних полімерів варто усвідомити роль упаковки у покращенні життя людини на планеті, з одного боку, та побачити її суперечливі властивості, з іншого.

Упаковка зберігає харчову та іншу продукцію від пошкодження за термін зберігання, дає додаткову інформацію про продукцію, допомагає ефективно її транспортувати та зручно використовувати. Усі ці якості упаковки споживач сприймає позитивно і вважає, як правило, само собою за потрібне. Але після використання продукції упаковка для споживача стає непотрібним мотлохом, місце

якому, на його думку, на смітнику. Отже, з одного боку, упаковка дуже потрібна і її кількість у світі зростає, з іншого – зростають гори використаної упаковки і перед людством постало питання, що з ними робити [3]. До того ж варто додати, що той, хто вважає, що без використання упаковки побутових та промислових відходів було би менше, помиляється. Втрат харчових продуктів, напоїв та пошкоджень промислової продукції без упаковки було б значно більше [4].

Сировинний нюанс

Деякі фахівці стверджують та пропагують ідею про те, що розвиток біорозкладальних полімерів, особливо рослинного відновлювального походження, стимулюється інформацією про стрімке вичерпування світових запасів нафти,



Рис. 1. Позначка на продукції, яка виготовлена з біорозкладальних полімерів



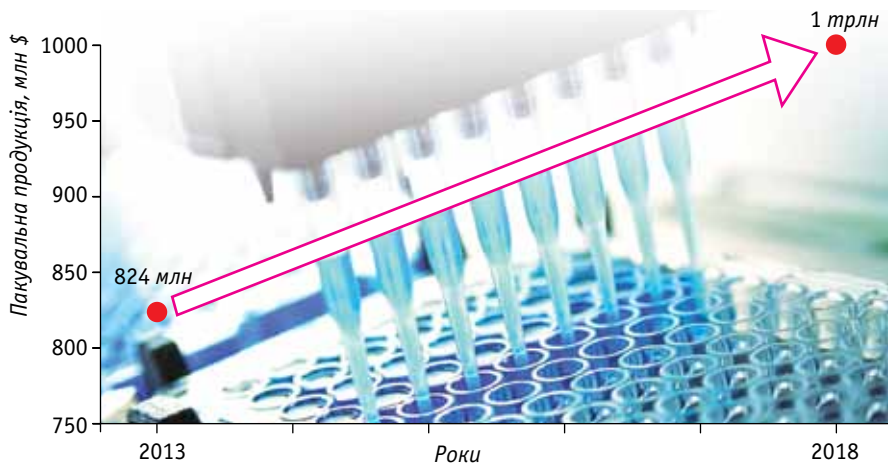


Рис. 2. Глобальний світовий ринок пакувальної індустрії

яка є основною сировиною для виготовлення більшості полімерів. Першим про це почав говорити ще в 1956 р. американський геофізик М. Кінг Хуберт, який вірогідно передрік пік американських поставок нафти, що припав на 1970 р., та подальші за ним спад та кризу. Його послідовники заявили, що вже у 2010 р. половина світових запасів нафти буде вичерпана. Водночас інші фахівці вважають, що нафти на планеті ще достатньо. Тим більше, підтвердженням цього є запаси нафти в Західній Африці, Саудівській Аравії, Росії та інших регіонах планети. Називають, що їх вистачить більш ніж на 200 років.

До того ж, за даними Всесвітньої нафтової асоціації, тільки 5,4 % нафти, яку щорічно видобувають у світі, йде на виробництво всіх видів полімерів для всіх напрямів їх використання, серед яких на виготовлення полімерної упаковки припадає лише 3,6 % [5]. Тобто сировинний привід розвитку біорозкладальних полімерів рослинного походження є міфом. Але цей міф все-таки дав поштовх і закрутив колесо досліджень та виробництва біорозкладальної упаковки.

Екологічний нюанс

Сучасна світова пакувальна індустрія потужна та динамічна. Понад 100 тис. пакувальних компаній з 5 млн фахівців у всіх регіонах планети щорічно виробляють пакувальні матеріали, упаковку, допоміжні пакувальні засоби, пакувальне обладнання. За даними останнього звіту Smithers Pira, глобальний світовий ринок пакувальної продукції у 2013 р. досяг \$ 824 млрд та за прогнозами експертів у наступ-

ний період буде зростати на 4 % на рік і у 2018 р. наблизиться до позначки в \$ 1 трлн (рис. 2) [6].

Отже, кількість упаковки щорічно зростає. Зростає і кількість її відходів. У Європі ще в 1994 р. була прийнята Директива 94/62/ЄС, яка встановила для всіх країн-членів ЄС норми збирання та утилізації відходів упаковки. Для виконання цих норм були запропоновані принципи: «забруднювач платити», «розширеної відповідальності виробника». На основі цих принципів країни розробили національні системи поводження з відходами упаковки, в основі яких лежить роздільне збирання відходів, їх сортування та повернення у виробництво як вторинної сировини. Європейське населення більше, ніж населення інших регіонів планети, підготовлене та навчене екологічним правилам та нормам і з розумінням ставиться до необхідності поводження з відходами упаковки. Європейське законодавство підтримує використання біорозкладальної упаковки, схилиючи виробників до переробки відходів такої упаковки, їх захоронення та утворення систем компостування.

Європейська Директива забороняє сумісне захоронення різних видів відходів, передбачаючи роздільне захоронення. Для біорозкладальної упаковки призначені спеціальні площі для її компостування. На жаль, в інших регіонах планети перешкодою для розвитку виробництва біорозкладальних полімерів стає відсутність необхідної інфраструктури для роздільного збирання, виділення певних фракцій відходів для їх захоронення і перетворення у компост.

Технологічний нюанс

В історичному аспекті перші розробки виробництва біорозкладальних полімерів, які починав Генрі Форд, відносяться до 30-х років минулого століття. Але в той час вони отримали потужну критику. Причиною були слабкий маркетинг та незначні продажі. Деякі виробники цієї продукції стали банкрутами.

З часом біорозкладальні полімери отримали комерційне застосування, що спричинило їх розвиток. Але все ж не настільки, щоб конкурувати з класом багатотонажних промислових полімерів. І цьому є пояснення. Перш за все це висока їх вартість, а також відставання деяких фізико-хімічних та фізико-механічних властивостей, що в певних випадках стримує їх застосування для виготовлення пакувальних матеріалів і для інших цілей.

Важливим стимулом для розробки та виробництва біорозкладальних полімерів стала зміна загальної концепції. Полімерна індустрія починала свій розвиток із використання природних інгредієнтів (нітроцелюлоза та натуральний каучук). Полімери на основі гідрату целюлози і сьогодні застосовують для пакування кондитерських та деяких м'ясних виробів.

Попередньо нові полімерні матеріали створювали з метою виключно високої стійкості до впливу факторів зовнішнього середовища. Сьогодні спостерігається зовсім протилежний підхід. Потрібні полімерні матеріали, які зберігають експлуатаційні та споживчі властивості тільки під час їх використання за призначенням (упаковка, медицина, інше), а після цього зазнають фізико-хімічних та біологічних перетворень під впливом факторів зовнішнього середовища, легко долучаючись до процесів метаболізму природних біосистем. Тобто на першому етапі біорозкладальні полімери повинні перероблятися сучасними технологіями: екструзія, лиття під тиском, видувне формування, термовакуумне формування. Готові вироби, у тому числі пакувальні матеріали та упаковка, повинні мати такі самі властивості, як і вироби, виготовлені з промислових полімерів. Але різниця між ними полягає в тому, що після їх використання за визначений заздалегідь термін перші розкладаються в певних умовах, а другі переробляються у вторинну сировину або спалюються.

- Нанесение любого изображения на флаконы и баночки методом шелкографии и тампопечати
- Широкий выбор баночек, тубофлаконов и флаконов для косметики
- Разнообразные цветовые решения и формы
- Создание креатива, разработка оригинал-макета



ЧП "ЛЕКО-ПЛЮС"
Украина, г. Киев,
ул.Чистяковская 2-а, оф.517
Тел./факс (044) 581-56-33
www.leko-plus.com.ua
E-mail: leko-plus@ukr.net



Асортиментний нюанс

Існують три напрями розробки та виробництва біорозкладальних полімерів:

- полієфіри на основі гідроксикарбонових кислот;
- полімери на основі відновлювальних компонентів;
- надання біорозкладальності промисловим полімерам.

Основні сектори їх використання – пакувальна індустрія та медицина.

Найбільш широко використовуваним біорозкладальним полімером є полілактид (PLA), який виробляють з різноманітних зернових культур (кукурудза, пшениця, бобові тощо) та цукрових буряків.

PLA – прозорий, безбарвний термопластичний полімер, стійкий до УФ-променів та термічних дій, не пропускає аромат, але пропускає CO₂. Його властивості наведені в табл. 1.

PLA переробляють у виробі всіма способами для переробки термопластич-

тив. Вироби з PLA (плівка, пляшки, коробки, банки тощо) можуть скласти конкуренцію виробам з полістиролу та поліетилентерефталату, їх використовують для пакування різноманітної продукції.

Розкладання виробів з PLA відбувається у 2 етапи. На першому – гідроліз водою розриває ефірні групи, на другому – молочна кислота та інші невеликі молекули розкладаються за допомогою мікроорганізмів у певному середовищі. Повне їх розкладання на воду та CO₂ проходить під час компостування за термін до 90 днів.

Полігідроксиалканоати (PHA) – ще один біорозкладальний полімер, який виробляється бактеріальною ферментацією цукру рослинного походження, наприклад, глюкози. Ці аліфатичні полієфіри стійкі у водному середовищі, а також до УФ-променів та агресивних хімікатів, відносно термостабільні, мають міцність на роз-

рив, порівняну з поліпропіленом, але пропускають O₂. Їх можна використовувати як пакувальні матеріали, а також для виготовлення серветок, покриттів для паперу та картону.

Розкладається PHA на воду та CO₂ за термін від 7 до 10 тижнів у певних умовах компостування (вологість 85 %, температура 20–60 °С).

Серед біорозкладальних полімерів відповідне місце займає звичайний крохмаль, але модифікований хімічною обробкою. Сам крохмаль своїми гідроксильними групами натягує вологу, що веде до його передчасного розкладання. Якщо ж частину цих груп замінити на ефірні або складно-ефірні, то можна отримати модифікований крохмаль, який має властивості звичайного термопласту, хоча і поступається поліетилену та поліпропілену. Такий крохмаль можна переробляти, а вироби з нього мають хоча й обмежене застосування, але все ж

Таблиця 1.

Типові властивості PLA (на прикладі PLA марки NatureWorks™ PLA polymer 2002D)

Властивості	PLA	Метод ASTM
Відносна питома вага	1,24	D792
Індекс розплаву, г/10хв (190 °С)	4–8	D1238
Прозорість	прозорий	ISO527
Міцність на розрив, МПа	53	D882
Межа плинності, МПа	60	D882
Модуль пружності при розтягуванні, ГПа	3,5	D882
Подовження при розриві, %	6,0	D882
Ударна в'язкість за методом Ізода з надрізом, Дж/м	12,81	D256

Таблиця 2.

Порівняння властивостей типових плівок з ААС та ПЕНГ

Властивість	Ecoflex F	ПЕНГ	Метод вимірювання
Прозорість, %	82	89	ASTM D1003
Міцність на розрив, Н/мм ²	35/44	26/20	ISO 527
Напруження при розриві, Н/мм ²	36/45	–	ISO 527
Відносна деформація при розриві, %	560/710	300/600	ISO 527
Енергія руйнування, Дж/мм (Dynatest)	24	5,5	DIN 53373
Проникність O ₂ , мл/м ² -д-бар	1400	2900	DIN 53380
Проникність пари води, г/м ² -д	170	1,7	DIN 53122

такі використовуються в пакувальній індустрії. Біорозкладальними властивостями наділені і деякі синтетичні полімери, наприклад, аліфатичні ароматичні сополімери (ААС), за своїми властивостями вони нагадують поліетилен низької густини (табл. 2).

ААС легко переробляється екструзією у плівку, яку використовують для пакування (мішки для листя, відходів садівництва) у сільському господарстві. У процесі компостування виробу з ААС розкладаються за кілька тижнів.

Хоча поліетилентерефталат не розкладається, його можна таким зробити, якщо синтезувати його разом з аліфатичними сополімерами, які чутливі до гідролізу. Регулюючи співвідношення цих реагентів, можна отримати полімери з властивостями, спеціально запрограмованими для виготовлення мішків для сміття, серветок, коробок, плівки для сільськогосподарського використання. Деградацію, тобто руйнування, та розкладання модифікованого поліетилентерефталату можна контролювати різною кількістю прискорювачів цих процесів.

Існують інші способи надання промисловим полімерам властивості біорозкладання. Наприклад, якщо в полімерну матрицю заздалегідь ввести

сполуки перехідних металів, то в певний час під дією світла або тепла вони каталізують розкладання полімеру.

При цьому існує кілька проблем. По-перше, такі полімери з домішками не повинні розкладатися при традиційних (термічних) способах їх переробки у виробі. По-друге, домішка повинна каталізувати розкладання полімерного виробу тільки після закінчення певного терміну його використання. Нарешті, через малий відсоток домішки (як правило, у межах 1–8 %) має бути виконана умова рівномірного розподілу всієї кількості домішки по всьому об'єму полімеру.

Основними виробниками таких домішок-каталізаторів розкладання є компанії Willow Ridge Plastics, Bio-Tec Environmental (EcoPure), ECM BioFilms, Symphony Environmental (d₂w). Як правило, такі домішки додають до поліолефінів, а термін їх деградації або розкладання в умовах нормального середовища становить від 9 місяців до 5 років.

Ринкові нюанси

Починаючи з 70–80-х років минулого століття, розвиток ринку біорозкладальних полімерів пройшов кілька стадій. Починаючи з наукових дослі-

джень, лабораторних випробувань, випуску малих дослідницьких партій, на початку XXI ст. в різних кінцях планети почалося масштабне виробництво різних видів біорозкладальних полімерів (рис. 3).

У 2002 р. в місті Блер (США) фірма Nature Work розпочала виробництво PLA з глюкози кукурузного крохмалю потужністю 140 тис. т на рік. Сьогодні ця компанія має потужності з виробництва PLA у 280 тис. т та має плани їх розвивати. Потужним виробництвом PLA є компанія Cargil Inc. (США), яка планує довести свої потужності до 150 тис. т на рік. Компанія CSMN з Голландії виробляє 34 тис. т PHL на рік та планує подвоїти потужності.

Італійська компанія Novamont S.p.A. має виробництво біорозкладальних полімерів на основі модифікованого крохмалю потужністю 60 тис. т на рік. У Німеччині такі полімери виробляють компанії Biotec (20 тис. т) та BIOP Biopolymer Technologies (3,5 тис. т), у Голландії – компанія Rodenburg Biopolymers (40 тис. т). Потужним виробником у США є компанія Cereplast Inc.

Компанія ICA з Великобританії та деякі інші компанії щорічно виробляють до 10 тис. т біорозкладального полімеру Biopol (торгова марка PHL). У США компанія Telles має потужності у 50 тис. т на рік з виробництва полімеру Mirel (торгова марка PNBV). Найбільшими виробниками спеціальних домішок – каталізаторів біорозкладання для промислових полімерів – є компанії Willow Ridge Plastics, Bio-Tec Environmental, ECM BioFilms (США), Symphony Environmental (Великобританія). Є й інші, менш потужні, виробники біорозкладальних полімерів, які розташовані майже на всіх континентах планети. Європа є найбільшим ринком використання біорозкладальних полімерів та проведення наукових досліджень з їх розробки і розвитку. Але кількість виробництв біорозкладальних полімерів найшвидше зростає в країнах Азії та Південної Америки (рис. 4).

Загальна структура біорозкладальних полімерів на світовому ринку наведена на рис. 5. Найбільший обсяг ринку займають біорозкладальні полімери на основі PHL (42,5 %) та модифі-

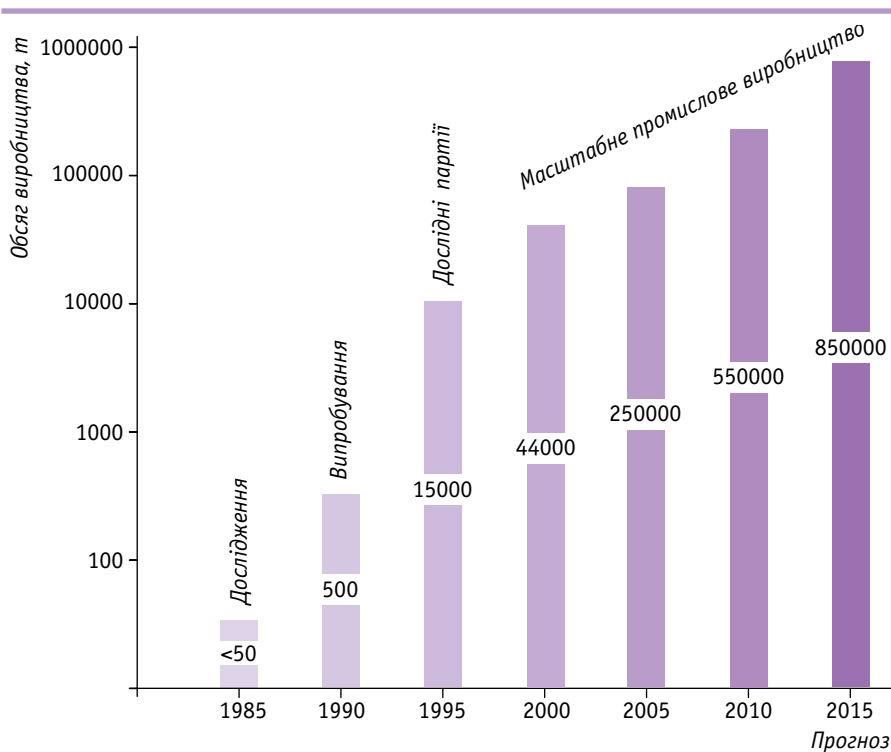


Рис. 3. Обсяг світового виробництва біорозкладальних полімерів

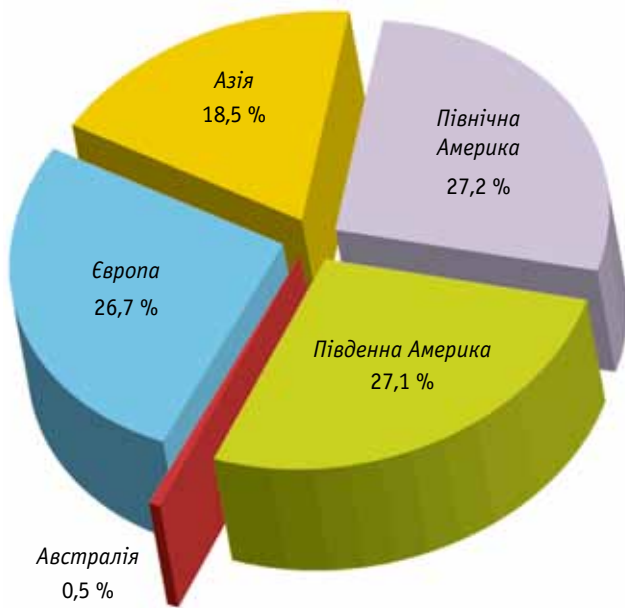


Рис. 4. Структура виробництва біорозкладальних полімерів за регіонами планети

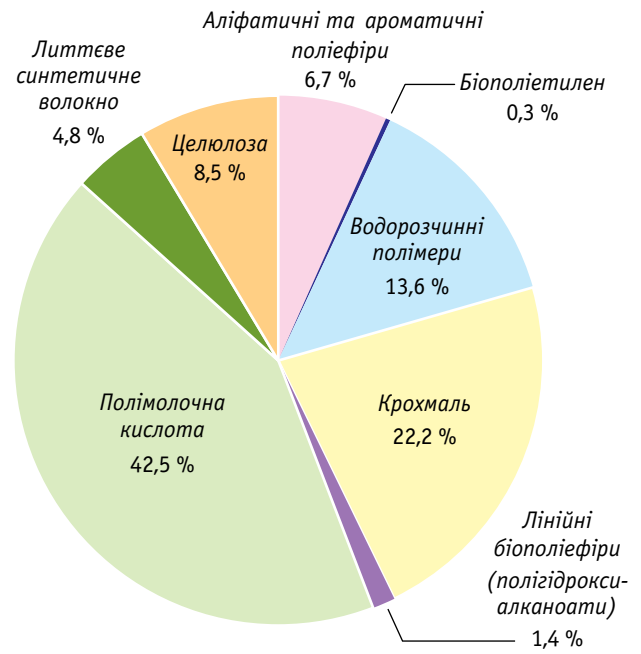


Рис. 5. Структура біорозкладальних полімерів на світовому ринку (2010 р.)

кованого крохмалю (22,2 %). Однак, за прогнозами Pira International Ltd ці полімери поступово будуть витіснятися біополіетиленом. Сьогодні його частка на ринку становить менше 1 %, але до 2020 р. обсяг його виробництва та використання може сягнути чверті всього ринку біорозкладальних полімерів.

Загалом же, світовий ринок біорозкладальних полімерів у 2011 р. оцінювався у \$ 1,5 млрд зі зростанням до 2016 р. до \$ 4,1 млрд. За більш сміливими прогнозами агенції Iraw до 2020 р. виробництво біорозкладальних полімерів стане глобальним бізнесом вартістю \$ 38 млрд.

За структурою використання на пакувальну індустрію припадає близько 70 % біорозкладальних полімерів. Другий сегмент — це виробництво волокон і тканин, особливо для виробів гігієни.

Отже, за оцінками багатьох аналітиків ринку біорозкладальні полімери мають зріле майбутнє. Вони мають покращити баланс між екологічною вигодою та впливом полімерних виробів на довкілля. До того ж їх виробництво не тільки має підтримку урядових структур більшості країн через прийняття законодавчих актів, але й зрозуміле для суспільства через підвищення уваги населення до власного здоров'я та турботу за екологію довкілля для майбутніх поколінь.

Література

1. *Кривошей В.Н.* Екологія бумажного и полимерного пакета // Упаковка. — 2011. — № 3. — С. 41–44.
2. *Замотаев П.В.* Биоразлагаемые полимерные упаковочные материалы // Упаковка. — 2009. — № 5. — С. 14–16; № 6. — С. 14–17.
3. *Кривошей В.М.* Упаковка в нашому житті. — К: ІАЦ «Упаковка», 2001. — 160 с.
4. *Мірошник І.М.* Розумна упаковка допоможе нагодувати світ // Упаковка. — 2015. — № 6. — С. 9–11.
5. *Шредер В.Л.* Ресурси и их влияние на будущее упаковки: Матеріали науково-практичної конференції «Пакувальна індустрія України (стан та перспективи)» (22–25 травня 2007 р., м. Алушта, Україна). — Додаток до часопису «Упаковка». — 2007. — № 3. — К.: ІАЦ «Упаковка», 2007. — С.32–51.
6. The Future of Global Packaging to 2018 // Market report Smithers Pira. — 2013. — 300 p.
7. *Шибишин Е.В., Федоряк О.Д., Замотаев П.В.* Тенденции развития мирового рынка биоразлагаемых полимеров // Упаковка. — 2010. — № 2. — С. 18–23.
8. *Замотаев П.В.* Биоразлагаемые полимерные упаковочные материалы: Матеріали III Науково-практичної конференції «Пакувальна індустрія України (стан та перспективи)»

(19–21 травня 2009 р., м. Алушта, Україна). — Додаток до часопису «Упаковка». — 2009. — № 3. — К.: ІАЦ «Упаковка», 2009. — С. 41–54. ✓

Биоразлагаемые полимеры – тенденция или конъюнктура?

В.Н. Кривошей, к.х.н.

Автор рассматривает проблему разработки и использования биоразлагаемых полимеров с нескольких позиций – социальных, терминологических, сырьевых, экономических, экологических, технологических и рыночных.

В конечном итоге, биоразлагаемые полимеры находят ограниченное применение в упаковочной индустрии и медицине из-за высокой стоимости и низких по сравнению с промышленными полимерами потребительских свойств. Однако забота об экологии окружающей среды станет важным стимулом развития биоразлагаемых полимеров в период до 2020 г.

Ключевые слова: биоразлагаемость; биополимеры; упаковка.

Biodegradable polymers – trend or conjuncture?

V.N. Krivoshey, Ph.D.

The author considers the problem of the development and use of biodegradable polymers from several positions – social, terminology, commodity, economic, environmental, technological and market.

Finally, the biodegradable polymers have limited application in the packaging industry and medicine because of the high cost and low in comparison with commercial polymers consumer properties. However, concern about the ecology of the environment will be an important stimulus for the development of biodegradable polymers in the period up to 2020.

Keywords: biodegradability; biopolymers; packaging.