

Биополимеры: спасение или утопия?

Biopolymers: rescue or utopia?

В.В. АБРАМОВ, Н.М. ЧАЛАЯ

V.V. ABRAMOV, N.M. CHALAYA

НО «Союз переработчиков пластмасс», г. Москва

Association of Plastic Processors, Moscow

Tschalaya@yandex.ru

по материалам профессора Кристиана Бонтена, Институт технологий полимеров, г. Штутгарт, Германия
(Комментарии и добавления авторов статьи выделены курсивом).

Based on materials of Professor Dr. Christian Bonten, Universitat Stuttgart Institut fur Kunststofftechnik
(Comments and author additions are in italics)

В данной публикации изложены материалы зарубежных специалистов, касающихся терминологии и видов биоразлагаемых пластмасс по сферам их применения. В статье представлена классификация биопластиков, даны определения биоразлагаемости, возобновляемости и компостируемости. Приведены примеры наиболее приемлемых областей применения биоразлагаемых пластмасс.

Ключевые слова: биоразлагаемые полимеры, полимеры на биооснове, биоразлагаемые добавки, продукция из биополимеров

This publication presents materials of foreign experts on the terminology and types of biodegradable plastics in their areas of application. The article presents the classification of bioplastics, gives the definition of biodegradability, renewability and compostability. Examples of the most acceptable scopes of biodegradable plastics are given.

Keywords: biodegradable polymers, bio-based polymers, biodegradable additives, products from biopolymers

Проблема широкого использования биополимеров – далеко не простая. Большое число потребителей пластмасс считают, что использование биополимеров взамен полимерных материалов позволит решить как экологические проблемы защиты окружающей среды, так и вопросы более рациональной утилизации использованных изделий из пластмасс. При этом не всегда оценивается проблема использования возобновляемых сырьевых ресурсов для производства пластмасс.

С целью наиболее полного описания процессов получения и применения биоразлагаемых пластмасс и для разъяснений терминологии, в т.ч. «биополимеры и биопластмассы», авторы получили разрешение и воспользовались материалами презентации проф. др.инж. Кристиан Бонтен/Christian Bonten/ из Universitat Stuttgart Institut fur Kunststofftechnik, которая была представлена на конференции Полимер Плаза во время выставки Интерпластика-2019 в Москве [1].

В данной публикации будут изложены материалы зарубежных специалистов по терминологии и видам биоразлагаемых пластмасс, а также по сферам их применения.

Часто авторы информационных материалов свободно пользуются терминами – биополимеры, биопластмассы, биопластики, биоразлагаемые полимеры, биоразлагаемые пластики и т.д. В связи с этим очень важно разобраться с терминологией. Мы предлагаем использовать следующие определения терминов.

Биополимеры (данные википедии) – класс полимеров, встречающихся в природе в естественном виде, входящие в состав живых растительных организмов: белки, нуклеиновые кислоты, полисахариды. В частности, наиболее известные – целлюлоза, крахмал, декстрин и др. [2].

Какие пластики можно называть биоразлагаемыми? Если взять за основу два критерия – тип сырья (ископаемое или возобновляемое) и способность пластиков самопроизвольно распадаться в окружающей среде (та самая биodeградация) – эксперты предлагают делить пластики на четыре группы [3]:

1. Небиоразлагаемые пластики из ископаемого сырья: полиэтилен, полипропилен, ПВХ, полиэтилентерефталат (ПЭТФ), полистиролы, полибутилентерефталат, поликарбонаты, полиуретаны и другие.
2. Условно биоразлагаемые пластики из ископаемого сырья – синтетические материалы из углеводородного сырья, способные подвергаться биodeградации. К ним относятся традиционные пластики, модифицированные при помощи особых добавок вроде добавки d2w.
3. Небиоразлагаемые пластики из природного сырья — «классические» пластики типа полиэтиленов, ПВХ, сырьё для которых частично или полностью получают из биомассы.
4. Биоразлагаемые пластики из природного сырья.



Рис. 1. Классификация биопластиков.

Профессор Кристиан Бонтен предлагает следующие определения биоразлагаемости и компостируемости.

Биоразлагаемость – биологический процесс органической материи, которая за счет жизнедеятельности микроорганизмов (бактерий и грибов) полностью преобразовывается в воду, CO₂/метан, энергию или новую биомассу.

Возобновляемость – термин используется в отношении ресурсов, которые могут быть восстановлены максимум в течение двух поколений (например – кукуруза, рожь, трава, бактерии). Их преимущества – сокращение выбросов CO₂, независимость от природного газа и нефти.

Компостируемость – это свойство материала. «Компостируемый» материал – сертифицированный в качестве биоразлагаемого материал, который преобразуется в компост за определенные сроки в контролируемых условиях (например, в компостных кучах). В Европе существуют требования к компостируемости материала по стандарту EN 13432 (ASTM D6400):

- химическая характеристика – органическая доля > 50%; предельные значения токсичных компонентов.
- биоразлагаемость – при проведении лабораторного теста не разлагаются или разлагаются на субстанции максимум 5%, остальные разлагаются до CO₂, H₂O, солей и биомассы.
- компостируемость – определяется полевыми испытаниями, норма – 90% фрагментов по размеру < 2 мм по прошествии 12 недель.
- экотоксичность – частота прорастания специальных растений >90 % в неочищенной почве.

Данным высоким требованиям практически соответствуют только пленки. Изделия большей толщины перед компостированием необходимо измельчать.

Для четкой маркировки компостируемых пластмассовых изделий существуют различные сертификаты (с соответствующими логотипами). В различных странах существуют свои нормы по «компостируемости» отходов.

Таблица 1. Сертификаты компостируемости.

Сертификаты компостируемости						
Организация	DIN CERTCO / European Bioplastics	AIB Vincotte	BPI/USCC	Järelatic-syhdistys (FSWA)	Airtail Norge	JBPA
Место	Германия	Бельгия	США	Финляндия	Норвегия	Япония
Стандарт	EN 13432 ASTM D6400	EN 13432	ASTM D6400 ASTM D6868	EN 13432	EN 13432	GreenPla certification scheme
Логотип						
	(Quelle: bioplastics.org)	(Quelle: bewusskaufen.at)	(Quelle: nrgbiocompost.com)	(Quelle: oves.be)	(Quelle: noa.gr.at)	(Quelle: oves.be)

Биологическое разложение полимеров может осуществляться атакой пластиковой поверхности бактериями и энзимами.

Энзимы (ферменты) – обычно белковые молекулы рибонуклеиновых кислот (РНК) или их комплексы, ускоряющие химические реакции в живых системах. РНК – одна из трёх основных макромолекул, которые содержатся в клетках живых организмов и играют важную роль.

Атака: энзимы способны разрывать некоторые полимерные цепи под дополнительным воздействием за счет механических нагрузок, воздействия субстанций, облучения.

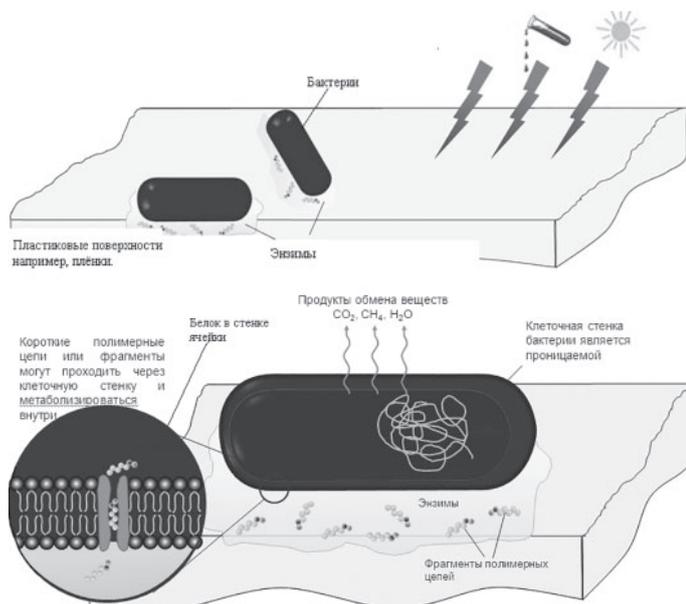


Рис. 2. Схемы биологического разложения полимеров.

Учитывая незначительный практический опыт в России по переработке новых биоразлагаемых полимеров, представляем краткие данные этих материалов.

PPC и PEC – сополимеры полипропилена и полиэтилена соответственно;

PLA – полилактиды; PLA blends (смеси);

PBAT – полибутиратадиптерeftалат; PBAT blends;

PBS – полибутилсукцинат, PBS blend;

PNA – полигидроксипалконат;

PNB – полигидроксибутират;

PBHV – полигидроксибутират-валерат сополимер;

PCL – полиэтиленгликоль;

PEG – поликапролактон.

Термин «биоразлагаемость» иногда используется заведомо неправильно в мошеннических целях. Обычные пластмассы могут быть смешаны с небольшим количеством биоразлагаемых или других быстро распадающихся веществ. В окружающей среде они распадаются в подходящих условиях на едва видимые компоненты (пластиковая «пыль»), которые в течение продолжительного времени накапливаются в нашей пищевой цепочке. Их биологическая деградация никогда не была доказана. Не существует биоразлагаемых PE, PP, PA и PET! Всегда спрашивайте сертификацию по стандарту EN 13432 и логотип.

Часто в литературе к биоразлагаемым полимерным материалам относят не биоразлагаемые полимеры, а, например, полиолефины, наполненные биоразлагаемым наполнителем. Такие смеси не отвечают требованиям «биоразлагаемый материал», так как они под действием природных факторов только разрушаются в дисперсный продукт (порошок), но их полимерная основа остаётся неразрушенной. Например, к таким пластмассам относятся условно разлагаемые полимеры с наполнителем d2w.

Добавка d2w, разработанная английской компанией Symphony, играет роль катализатора, способствующего разрушению углеродных связей в молекулах полимера и их окислению через определённое время. Она составляет 1% от общей массы основного материала. Такая упаковка в принципе может называться биоразлагаемой, но это не совсем правильно.

Единой терминологии в этой сфере до сих пор нет. Чтобы изделие с добавками перешло в статус «чистого биоразлагаемого», этому должен предшествовать этап его механического разрушения. У чистых же биоразлагаемых пластиков этой предварительной стадии нет, либо она не особенно выражена по времени и уровню внешнего воздействия. Добавка d2w для биоразложения требует определённого времени для разрушения полимера и определённых условий воздействия света, температуры и т.д. В России при низких температурах и отсутствии воздействия света (при попадании на полигон) она перестает выполнять свои функции в полной мере.

В 2015 году суд Милана постановил, что пластиковые пакеты и другая упаковка, содержащая добавку d2w, юридически не могут продаваться как «биоразлагаемая упаковка» в соответствии с европейскими стандартами рынка. Такое решение было принято в результате рассмотрения дела, возбужденного против итальянской фирмы KromaBatch, которая занимается реализацией данного химического вещества. Суд вынес решение, заявив следующее: тот факт, что пластмассы, содержащие добавку d2w, деградируют в большей степени, чем традиционные пластмассы, является недостаточным основанием, чтобы считать такую упаковку соответствующей европейскому стандарту промышленного компоста EN 13432.



Рис. 3. Извлеченный заводской компост (США), загрязненный псевдо-биопластиком.

Промышленный стандарт EN 13432 предполагает следующее: чтобы пластиковое изделие могло называться биоразлагаемым, экспериментально должно быть доказано, что оно разлагается на 90% в течение 90 дней.

Таким образом, «разлагаемые окислением» добавки, которые состоят из переходных металлов (кобальт, марганец, железо, цинк), поддерживают процессы окисления и расщепления полимерных цепей в традиционных полимерах под воздействием света, воздуха и тепла. В результате цепного распада образуются крошечные, едва заметные частицы, которые не разлагаются биологически (производители присадок до сих пор не доказали это), попадают в пищевую цепочку и накапливаются.

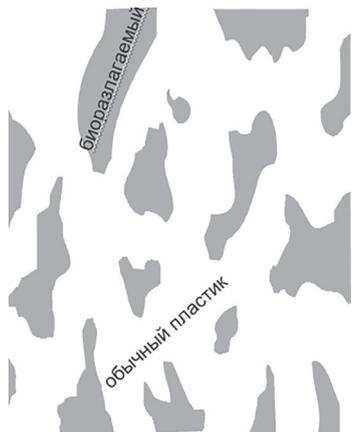


Рис. 4. Мастер-батч с «органическими материалами».

К этим типам «разлагаемых материалов» относится мастер-батч с органическими добавками. В них есть доля биоразлагаемых материалов, например, целлюлоза или крахмал, которые разлагаются в течение нескольких недель.

Важным моментом является то, что биоразложению подвержена только указанная доля. Оставшиеся 95–98% обычных полимеров будут фрагментироваться на едва видимые пластиковые частицы, которые не подвержены биологическому разложению.

Биоразлагаемые пластмассы на биооснове производятся из возобновляемого сырья. «Биобазированный» (биоразлагаемые пластики из природного сырья) – это свойство материала и продукта. Пластмассы на биооснове могут быть получены, например, из различных углеводов, таких как крахмал, лигнин.

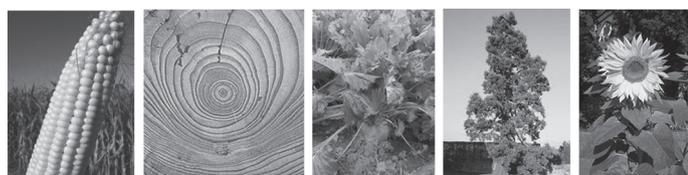


Рис. 5. Примеры происхождения пластмасс на биооснове.



Рис. 6. Направления использования биологического сырья.



Рис. 7. Диаграмма глобального использования собранной сельскохозяйственной биомассы в 2008 году [4].

До сих пор производство биоразлагаемых полимеров из биомассы является незначительным. Объемы биопластмасс в настоящее время составляют 0,72 млн т/в год, что соответствует 0,02% современных сельскохозяйственных угодий.

Ископаемые энергоносители основаны на выделении «древне-го» CO₂ исключительно из возобновляемых источников углерода.

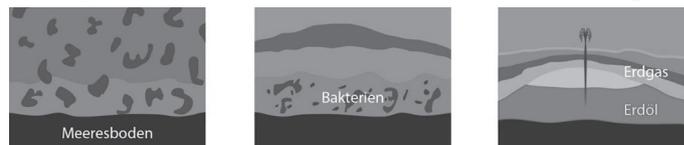


Рис. 8. Схема образования ископаемых углеводородов.

Миллионы лет назад многие мертвые организмы затонули в море. Со временем части морей высохли, и многие слои накладывались друг на друга. Под воздействием высокого давления и температур анаэробные бактерии превращали организмы в ископаемые углеводороды. Из года в год мы добываем ископаемые углеводороды, которые хранились в течение миллионов лет в виде биомассы, и используем их сегодня.

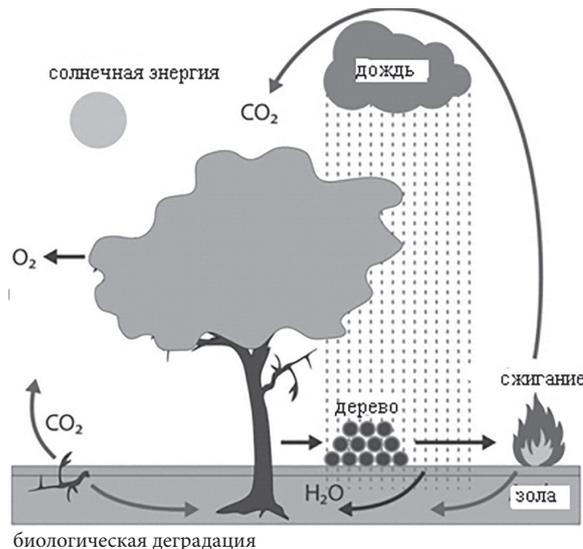


Рис. 9. Пример замкнутого цикла круговорота CO₂.

Растения накапливают CO₂ во время роста в виде углеводов. Происходит снижение уровня CO₂ в окружающей среде. Гниение растения высвобождает такое же количество CO₂, которое накопилось, и даже при сжигании растений производится такое же количество CO₂, которое накопилось, т.е. растения «нейтральны в отношении CO₂».

Таким образом, сжигание ископаемого топлива увеличивает в любом случае количество CO₂ в атмосфере земли.

Полимеры на биооснове и биоразлагаемые пластмассы

Биоразлагаемые пластмассы: PLA, PHA, крахмал, лигнин, производные целлюлозы. Польза для общества: альтернативный способ утилизации

Полимеры на биооснове: (только возобновляемое сырье, не биоразлагаемые): био-PE, био-PVC, био-PA, био-PUR. Польза для общества: сокращение выделения CO₂, из ископаемого сырья, независимость от нефти.

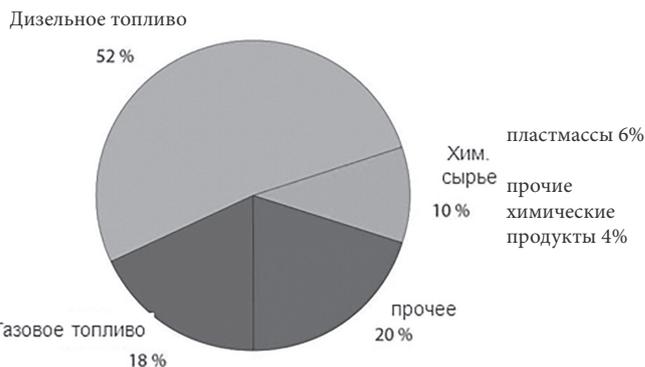


Рис. 10. Диаграмма использования ископаемого сырья в различных отраслях.

Существующие биополимеры уже обладают оптимальным набором свойств, но специфические требования отдельных сфер применения зачастую невыполнимы. Кроме того, как правило, по технологическим свойствам такие пластмассы часто уступают традиционным.

Могут ли биополимеры спасти мир?

Нефть и продукты её переработки в основном используются для производства энергии (первичный энергоноситель). Пластмассы на биооснове обладают важным преимуществом с точки зрения обеспечения потребностей общества после нефтедобычи. Однако, несмотря на растущее использование возобновляемого сырья, полимерная промышленность сама по себе не может спасти мир.

Ведь лишь около ~2,6% потребления нефти, например, в Германии относится к производству пластмасс. Еще 3,4% – это производство клеев, лаков.



Рис. 11. Схема – от биополимера к продукту из биопластика.



Рис. 12. Биополимеры.

Под термином «переработка» мы обобщаем в технике все этапы процесса, необходимые для изготовления полимеров с определенными свойствами. Эти свойства во многих случаях специально разработаны для определённой продукции.

Сферы применения продукции из биополимеров: водонепроницаемые мешки для мусора; пузырчатая плёнка и прокладки; упаковка для продуктов глубокой заморозки; сетки для упаковки овощей и фруктов; подгузники; кейтеринг; офисные расходные материалы; косметические принадлежности; сельскохозяйственные плёнки и детали; бытовые электротовары; игрушки и подошвы обуви.

Выводы

Рынок биоразлагаемых полимеров имеет устойчивое развитие с потенциалом в будущем. К биоразлагаемым полимерам относятся PLA, PHA, крахмал, лигнин, производные целлюлозы, а также PBAT, PBS.

Компостируемые пластмассы, сертифицированные по EN 13432, специально разработаны для биопереработки (промышленного компостирования). С этой целью в Европе они отмечены уникальным логотипом – значком в виде рассады.

Как только доля рынка вырастет в достаточной мере, будет экономически выгодно отсортировать компостируемые пластмассы для создания новых и ценных рынков для организации утилизации отходов полимеров на биооснове (только возобновляемое сырьё). К возобновляемым полимерам относятся PLA, PHA, крахмал, лигнин, производные целлюлозы, а также био-PE, био-PA, био-PUR, био-PET.

Полимеры на биооснове, не пригодные для компостирования (например, био-PE), идентичны своим обычным химическим аналогам и могут перерабатываться в рамках существующих технологий рециклинга.

В потоке PE-отходов любое загрязнение (как компостируемые, так и обычными PS, PP, PET) не должно превышать определенной доли в процентах.

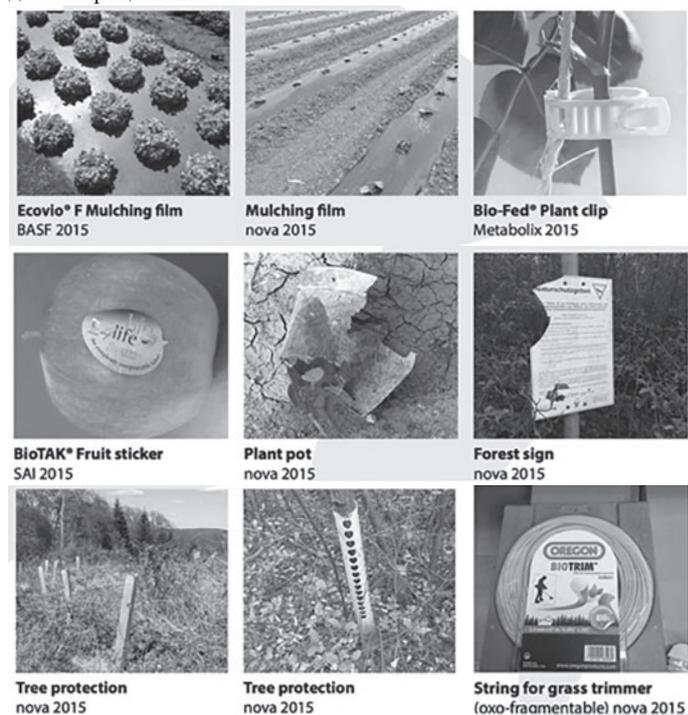


Рис. 13. Примеры оптимального использования биоразлагаемости пластмасс.

Заключение

Термин «биополимеры» охватывает как биоразлагаемые пластики, так и полимеры на биооснове.

Используемые биопластики состоят из различных бережно отобранных биополимеров и целенаправленно введенных добавок.

До сих пор нет возможности выполнить все требования некоторых сфер применения. Высокие температуры и требования высокой стойкости к воздействию определенных сред, как и технологические свойства, могут вносить ограничения или исключать применение биопластмасс.

Социальная польза пластмасс на биооснове заключается в экономии ископаемого CO₂, а также в ограничении использования дефицитной нефти.

Социальная польза биоразлагаемых пластмасс заключается в более экологичной утилизации использованных изделий из пластмасс, которые неизбежно попадают в окружающую среду.

Однако биоразлагаемость пластиков не должна провоцировать простую утилизацию отходов в окружающую среду. Пластмассовые отходы должны собираться и перерабатываться отдельно. Пластмассы – это ценный материал!

Таким образом, сбор и утилизация биоразлагаемых пластмасс должна происходить отдельно от вторичных отходов пластмасс, иначе они будут отрицательно воздействовать на свойства и качество конечного продукта из вторичных пластмасс.

Литература

1. Кристиан Бонтен /Christian Bonten/. Universitat Stuttgart Institut für Kunststofftechnik. Презентация на конференции Полимер Плаза на выставке Интерпластика-2019, Москва.
2. Источник: <https://ru.wikipedia.org/>].
3. Источник: www.imorganic.ru/bioplactic/
4. Источник: Пластмассы 8/2012]; Оригинальный источник
5. http://www.bmelv.de/SharedDocs/Downloads/Landwirtschaft/Markt-Statistik/Ernte2013_Bericht+Anlagen.pdf?__blob=publicationFile]