

А. Ш. Закирова, З. А. Канарская, О. С. Михайлова,
С. В. Василенко

БИОДЕГРАДИРУЕМЫЕ ПЛЕНОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ.

ЧАСТЬ 1. БИОДЕГРАДИРУЕМЫЕ ПЛЕНОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ И МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИ СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Ключевые слова: полимеры синтетические, микробиологически синтезированные, пленочные упаковочные материалы, биодegradация.

Показана тенденция создания пленочных материалов на основе биодegradируемых синтетических полимеров и полимеров, полученных микробиологическим синтезом. Пленочные материалы на основе этих полимеров соответствуют по физико-химическим свойствам упаковочным материалам, пригодным для хранения продуктов питания.

Keywords: synthetic polymers, microbially synthesized, film packaging, biodegradation.

Shows the trend in the creation of film materials based on biodegradable polymers and synthetic polymers obtained by microbiological synthesis. Film materials based on these polymers correspond to the physicochemical properties of packaging materials suitable for food storage.

Актуальность. Полимерная упаковка прочно вошла в нашу жизнь, сегодня трудно представить, что в начале прошлого века пластиковые изделия не существовали. Успешное развитие упаковочных полимерных материалов для длительного хранения продуктов питания в пищевой промышленности обусловлено эффективностью полимеров, а их производство — сравнительно недорогим и практичным. Высокие темпы роста производства и потребления упаковочных полимерных материалов, характерные для развитых стран, способствовали возникновению относительно новой проблемы — уничтожения и утилизации полимерных отходов.

Целью настоящей работы — анализ тенденций развития производства биодegradируемых материалов.

Синтетические полимерные материалы. Синтетические полимерные материалы используются в различных областях деятельности человека. Основным источником сырья для производства синтетических полимеров являются углеводороды: нефть и газ. Синтетические полимеры создают с заданными физическими и химическими свойствами. Это, пожалуй, главное преимущество синтетических полимеров, из которых изготовлены более ста тысяч различных видов продукции, используемых в жизни современного человека [1].

Производство синтетических полимерных материалов на современном этапе развития промышленности возрастает в среднем на 5 - 6 % ежегодно. Потребление пластмасс на душу населения в индустриально развитых странах за последние 20 лет удвоилось, достигнув 85 - 90 кг, к концу текущего десятилетия как полагают, эта цифра повысится на 45 - 50 % [2].

Промышленность изготавливает около 150 видов синтетических полимерных материалов в виде пластиков, 30 % из них являются гетерогенными по составу. Для достижения определенных свойств,

лучшей переработки в полимеры вводят более 20 химических добавок, которых относятся к токсичным веществам. Производство добавок непрерывно возрастает и в настоящее время составляет более 7500 т [3, 4].

В настоящее время синтетические полимерные материалы активно применяются в радиоэлектронике и строительстве, поэтому многие химические концерны вкладывают существенные денежные средства в разработку новых рецептур и технологий создания полимерных материалов. Полимерные материалы, которые применяются при изготовлении радиодеталей и бытовой техники, позволяют создавать различные виды приборов [5].

Строительные синтетические полимерные материалы обладают целым рядом уникальных свойств: высокую прочность при низком весе, высокую светопрозрачность, низкую теплопроводность. Синтетические полимерные материалы придают уникальные свойства изготавливаемым из них изделиям, способность противостоять длительно высоким нагрузкам или не разлагаться под воздействием различных агрессивных сред [6].

Одним из быстроразвивающихся направлений использования пластмасс является упаковка [7]. Из всех выпускаемых пластиков 41 % используется в упаковке, из этого количества 47 % расходуется на упаковку пищевых продуктов. Для этих целей используют вакуумные пленки, экструзионные полимерные пленки, поливинилхлоридные пленки, неориентированные полипропиленовые пленки, двухосноориентированные (изотропные) полистирольные пленки. Низкая цена и эстетическая привлекательность являются определяющими условиями ускоренного роста использования пластических масс при изготовлении упаковки [8].

Однако синтетические упаковочные материалы имеют существенные недостатки. В частности, для их производства используется

углеводородное сырье, запасы которого являются ограниченными в природе и не возобновляются. Производство мономеров и получение самих синтетических полимеров относятся к энергоемким технологиям. Более того, синтетические полимеры при контакте с пищевыми продуктами склонны загрязнять их остаточными мономерами, которые не вступили в реакцию при синтезе полимеров [9].

С увеличением производства синтетических полимерных материалов создалась проблема их утилизации. После эксплуатации пластики неизбежно попадают в окружающую среду, используются различные пути решения этой проблемы. К основным способам утилизации полимерных упаковок относятся: пиролиз, вторичная переработка и захоронение на полигонах. В процессе пиролиза в атмосферу выбрасывается опасные и вредные газообразные вещества. Вторичной переработке подвергаются не все полимерные материалы, кроме того, затруднен их сбор и сортировка. Захоронение на полигонах не является эффективным способом утилизации, так как период разложения полимеров составляет десятки лет. Это ведет к отводу больших площадей земли для захоронения и к экологическому кризису [10].

После объективной оценки ситуации, сложившейся с производством и применением синтетических полимерных материалов, учеными и инженерами сделан вывод о необходимости придания биодegradируемости синтетическим материалам [11].

Биоразлагаемые полимерные материалы. Биополимеры — это природные или биосинтетические высокомолекулярные соединения, являющиеся основой всех живых организмов — растений и животных. К биополимерам относятся белки, нуклеиновые кислоты, полисахариды и их производные. Известны также композиции из биополимеров, например липопотеиды (комплексы, содержащие белки и липиды), гликопротеиды (соединения, в молекулах которых олиго- или полисахаридные цепи ковалентно связаны с пептидными цепями белков), липополисахариды (соединения, молекулы которых построены из липидов, олиго- и полисахаридов) [12].

В отличие от большинства пластмасс, биоразлагаемые полимеры могут расщепляться в условиях окружающей среды микроорганизмами: бактериями и грибами. Полимер, как правило, считается биоразлагаемым, если вся его масса разлагается в почве или воде за шесть месяцев. Во многих случаях продуктами распада являются углекислый газ и вода. Любые другие продукты разложения или остатки должны исследоваться на наличие токсичных веществ и безопасность [13].

Важным фактором, который определяет стойкость полимера к биоразложению, является его молекулярная масса. В то время как мономеры или олигомеры могут быть поражены микроорганизмами и служат для них источником углерода, полимеры с большой молекулярной

массой устойчивы к действию микроорганизмов. Биодеструкцию большинства технических полимеров, как правило, инициируют процессами небиологического характера (термическое и фотоокисление, термолиз, механическая деградация). Упомянутые деградиционные процессы приводят к снижению молекулярной массы полимера. При этом возникают низкомолекулярные биоассимилируемые фрагменты, имеющие на концах цепи гидроксильные, карбонильные или карбоксильные группы [14].

Не менее значимым фактором, оказывающим влияние на биодegradацию, является надмолекулярная структура синтетических полимеров. Компактное расположение структурных фрагментов полукристаллических и кристаллических полимеров ограничивает их набухание в воде и препятствует проникновению ферментов в полимерную матрицу. Это затрудняет воздействие ферментов не только на главную углеродную цепь полимера, но и на биоразрушаемые части полимера. Аморфная часть полимера всегда менее устойчива к биодеструкции, чем кристаллическая [15].

В настоящее время считают, что единственный способ решить проблему полимерного мусора в окружающей человека среде — это создать полимерные материалы, пригодные при соответствующих условиях подвергаться биодegradации, то есть биоразложению с образованием безвредных для живой и неживой природы веществ. Подобные исследования ведутся и направлены на использование в качестве исходных составляющих в полимерных материалах биополимеров [16].

Существует несколько классификаций подходов в решении проблемы утилизации полимеров. В частности, авторы [17] выделяют четыре основных подхода:

1. Селекция специальных штаммов микроорганизмов, способных осуществлять деструкцию полимеров. Данное направление увенчалось успехом только в отношении полимерных материалов из поливинилового спирта. Из почвы методами селекции получили бактерии рода *Pseudomonas SP*, которые вырабатывают фермент, расщепляющий поливиниловый спирт. После гидролиза макромолекул поливинилового спирта ее фрагменты полностью усваиваются бактериями. Бактерии *Pseudomonas SP* вносят в активный ил на водоочистных сооружениях для более полной очистки сточных вод от этого полимера.

2. Синтез биоразлагаемых полимеров методами микробиотехнологии с последующим получением из полимерных материалов. В частности получены полимеры микробиологического происхождения, которые по своим пластическим свойствам близки к классическим полимерам — полиэтилену и полипропилену.

3. Синтез биоразлагаемых полимерных материалов, имеющих химическую структуру,

аналогичную структуре природных полимеров. Примером такого синтеза является поддающийся биодеструкции сложный полиэфир алифатического ряда, имеющий химическую структуру, аналогичную структуре полиокси-ацетобутирата целлюлозы. Синтетически полученный полимер - аналог лигнина (метоксиоксистирил); биодеструктируемый полиамид; разрушающийся микроорганизмами сложный полиэфир, в состав которого входят молочная и фенилмолочная кислоты.

4. Разработка материалов, производимых с использованием возобновляющихся биологических ресурсов. В связи с тем, что традиционные источники сырья для синтеза полимеров ограничены, данное направление, по оценкам специалистов, является наиболее перспективным и экономически выгодным. Кроме того, считается, что применение таких материалов уменьшит «парниковый эффект», так как выращиваемое для их производства растительное сырье поглощает углекислый газ.

Существует классификация поисковых и прикладных исследований при создании биоразлагаемых материалов включающая следующие направления: биоразлагаемые полимеры на основе полиэфиров гидроксикарбоновых кислот; композитные материалы на основе природных полимеров; модификация уже существующих промышленных полимеров и придание им новых свойств [18].

Технология биодegradуемых полимерных материалов находится в стадии развития и, видимо, поэтому в настоящее время нет единого мнения относительно классификации биоразлагаемых полимеров. Все же наиболее корректной следует считать классификацию, основанную на происхождении компонентов, использованных в составе биополимерных материалов [19].

В этой связи биоразлагаемые полимерные материалы по их компонентному составу можно разделить на следующие основные группы:

- биополимерные материалы на основе синтетических полимеров и биополимеров;
- биополимерные материалы на основе микробиологически синтезированных полимеров;
- биополимерные материалы на основе природных полимеров (натуральный каучук, белки, полисахариды, хитин, эпоксицированные масла, полимеры из ненасыщенных растительных масел, лигнин клетчатка);
- биополимерные материалы на основе искусственных полимеров, получаемых химической модификацией природных полимеров.

Биополимерные материалы на основе синтетических полимеров и биополимеров. В настоящее время с целью сокращения периода разложения полимеров после их эксплуатации создаются композиции синтетических полимеров с добавлением природных полимеров [20].

Наиболее известен среди синтетических материалов – полиэтилен (PE). Полиэтилен обычно не подвергается разложению, его можно сделать

разлагаемым, синтезируя с алифатическими сомономерами, которые чувствительны к гидролизу. Крахмал используется в качестве наполнителя для биоразлагаемых полимеров. Проведены комплексные исследования, включающие методы ЯМР, биодеструкции, набухания в водных средах, позволившие решить важную экологическую задачу - создание биоразлагаемых модифицированных композиций наполненных крахмалом [21].

В работе [22] получены термопластичные композиции на основе полиэтилена и кукурузного крахмала (1,5 - 30 %), обладающие необходимым комплексом эксплуатационных свойств, а также склонностью к биоразложению и фоторазрушению. Изучены их физико-механические свойства и способность к биодegradации и фоторазложению.

Разработан новый модифицированный биоразлагаемый композиционный материал на основе PE, что обеспечивается совместным введением крахмала и модифицирующих добавок [23]. В качестве наполнителей предложено использовать рисовый и кукурузный крахмал.

Исследованы композиции на основе термопластичного алифатического полиэфира, полибутилен сукцинат адипат (PBSA), с кукурузным крахмалом. Крахмал рассматривали в качестве биоразлагающего наполнителя. Изучены технологичность, механические и тепловые свойства композиций, и их способность к биоразложению. Содержание крахмала в пленках варьировалось от 5 % до 30 % по массе. Пленки получали экструзией с раздувом [24].

Установлено, что увеличение содержания крахмала увеличивает показатель модуля упругости и уменьшает значения прочности при растяжении и удлинения при разрыве.

Результаты сканирующей электронной микроскопии показали, что гранулы крахмала включены в структуру композиции PBSA-крахмал, что способствует биодegradации PBSA. Исследования жидкостно-гелевой хроматографии показали уменьшение молекулярной массы PBSA после пребывания PBSA-крахмальной композиции в почве, что подтверждает возможность использования крахмала в качестве биоразлагающего наполнителя [25].

Разработаны синтетические алифатические полиэферы, которые производят из углеводородного сырья. Эти полимеры также поддаются биологическому разложению, как и полимеры, полученные из сырья растительного и животного происхождения. Самым значительным членом этого класса полимеров является полибутилен сукцинат (PBS), обладающий свойствами, идентичными со свойствами полиэтилена (PE). Для снижения себестоимости PBS, производители смешивают его с крахмалом или получают сополимеры из материала, содержащего адипиатные группы (адипиновой кислоты). Полибутилен сукцинат хорошо переносит традиционную обработку плавлением и находит применение при изготовлении мульчирующих пленок, упаковочных пленок и мешков. В класс синтетических алифатических полиэфиров также

включается поликапролактон (PCL). Ранее этот полимер использовался в ограниченном объеме из-за его высокой себестоимости, но смесь PCL с крахмалом делает этот материал коммерчески успешным. PCL совместим с другими полимерами, передавая им свою способность к разложению. В число применений PCL входят поддоны для пищевых продуктов, пакеты из пленки, связывающие вещества и полимерные модификаторы [26].

Алифатические - ароматические сополиэфиры (AAC) сочетают способность поддаваться биологическому разложению, присущую алифатическим эфирам, с прочностью ароматических эфиров. Напоминая по своим свойствам полиэтилен низкой плотности (LDPE). К числу типичных мономеров данного класса относятся: терефталевая кислота, адипиновая кислота и бутандиол. Из AAC успешно формуруются пленки экструзией с раздувом для сельского хозяйства и садоводства, нанесение слоев для упаковки пищевых продуктов, столовые приборы, мешки для листвы и отходов садоводства [27].

В работе [28] изучены пленки из поливинилового спирта, поливинилхлорида и их сополимеров с добавлением крахмала. В качестве пластификатора использовали глицерин. Пленки получали методом литья из водной дисперсной системы и предназначены для использования в качестве мульч-упаковок в сельскохозяйственной промышленности. Исследовали прочность на растяжение, относительное удлинение, сопротивление искусственному выветриванию пленок.

Проводили полевые испытания мульч-упаковок. По результатам исследований установлено, что средняя продолжительность использования мульч-упаковок при умеренных погодных условиях составляет 300 часов. Данные пленки имеют устойчивость к воде и поддерживают оптимальную влажность в процессе хранения продуктов. Мульч - упаковки являются биоразлагаемыми.

Исследовали механические свойства мульч-пленок и их влияние на сохранность фруктов и овощей. Показано, что получение мульч-пленок методом выдувания позволяет значительно снизить себестоимость продукта за счет правильного подбора смешиваемых полимеров с крахмалом [29].

Биоразлагаемые пленки из полиэтилена (или полиэтилена с акриловой кислотой) с крахмалом могут быть получены методом экструзионного выдувания. Установлено, что добавление 2 - 10 % аммиака позволяет получить однородные по составу пленки. Биоразлагаемые пленки на основе крахмала авторы также рекомендуют использовать в качестве мульч-упаковки в агропромышленном секторе [30].

Добавление мочевины в состав крахмало-полиэтиленовых (с акриловой кислотой) пленок для создания биоразлагаемых мульч-упаковок улучшает качество состава на подготовительном этапе [31]. Пленки получают путем экструзионного выдувания.

Мочевина улучшает клейстеризацию крахмала при малых количествах воды. Для повышения процента биоразложения рекомендуется добавлять в состав крахмал-полиэтиленовую композицию полиолы. Введение в состав пленок полиолов не влияет на их механические свойства. По результатам расчетов себестоимости пленок можно сделать вывод о том, что состав пленок из 40 % крахмала, 20 % полиэтилена с акриловой кислотой, 15 % мочевины и 25 % ПВД будет иметь цену близкую к полиэтилену низкого давления. Таким образом, значительный экономический эффект может быть получен при использовании биоразлагаемых мульч - упаковок.

Установлено, что пленки, содержащие 40 % биополимеров, подвергаясь микробиологическому разрушению в течение трех месяцев, теряют около 50 % своей массы, и естественно утрачивают первоначальные физические свойства [32].

Пенополистирол (EPS) - пенопласты широко используются для обеспечения защиты товара при транспортировке и обработке. В работе [46] показана возможность использования пенопластов с крахмалом для создания экологически чистого упаковочного материала. Дана положительная оценка физических и механических свойств вспененных материалов из крахмала и пенополистирола.

Разработаны биокompозиты на основе термопластичных пенополистирольных матриц с добавлением целлюлозы. Биокompозиты сравнивали с традиционными композитами из стекловолокна [33]. Биокompозиты получали путем смешивания компонентов в двухшнековом экструдере. Исследовали механическое поведение волокон в нормальных условиях и после поглощения воды.

Установлено, что биокompозиты с целлюлозным волокном увеличивает механические свойства материалов. Кроме того, установлено, что влага отрицательно влияет на совместимость термопластичной матрицы с волокнами. Показано отрицательное влияние свойства поглощать воду целлюлозными волокнами на механические свойства композитов. Термическая стабильность термопластичной матрицы сдвигалась в сторону высоких температур из-за присутствия целлюлозных волокон.

Изучено влияние добавок низкомолекулярных синтетических веществ, температуры и механического воздействия на структуру и свойства крахмала. Рассмотрены смеси крахмала с синтетическими полимерами, такими как сополимеры этилена с винилацетатом, виниловым спиртом, акриловой кислотой, с производными целлюлозы и с другими природными полимерами. Такие смеси могут быть использованы для создания новых экологически безопасных биоразлагаемых материалов для изготовления пленочных упаковочных материалов и различных изделий для кратковременного использования.

Экспериментально показано [34], что эффективность почвенной деградации обработанных полимерных композиций значительно (в 3 - 4 раза)

превышает эффективность деградации необработанных полимерных материалов. В результате комплексной обработки полимерных материалов на основе полиэтилена снижение прочностных характеристик достигала 60 - 70 % за 120 суток при их депонировании в почве.

В работе [35] отмечено интенсивное развитие на поверхности композитных пленок мицелия микроскопических грибов при отсутствии обрастания ими ПЭ - пленок. После экспонирования в почве в течение 90 суток ПЭ - пленок признаков их биоразложения не наблюдалось. Композиционные пленки разрушались под влиянием почвенных микроорганизмов, о чем свидетельствовали снижение механических характеристик, а также структурные изменения образцов (обрастание почвенной микрофлорой, поро- и трещинообразование). Выявлена зависимость интенсивности биодеструкции от состава композитов (соотношения крахмал - ПЭВД и природы добавок) [36].

Разработаны виды биоразлагаемых материалов различного состава и назначения с применением крахмала и других добавок. Установлено, что молекула полисахарида крахмала совмещается с макромолекулами синтетических полимеров [37]. Отмечается, что недостатком таких крахмалсодержащих продуктов является их повышенная способность к впитыванию влаги, в результате чего они могут оказаться непригодными для упаковки продуктов с повышенной влажностью, а также для изготовления сельскохозяйственных пленок.

Исследованы [38] композиции на основе полипропилена с природными целлюлозосодержащими компонентами. Выявлены основные факторы, определяющие биодеструктивные свойства изучаемых материалов. Установлены различия во влиянии целлюлозы и древесной муки на морфологию полимерной матрицы композиционного материала.

Проведено комплексное исследование воздействия факторов окружающей среды (вода, микромицеты, почва) на композиционные материалы. Показано, что наполнитель, обладающий развитой поверхностью и низкой степенью упорядоченности структуры, является наиболее эффективной добавкой для придания биоразлагаемых свойств исследуемым композитам.

Получение сополимеров, в молекулярные цепи которых входят легко разрушающиеся под действием микроорганизмов химические связи, достигается методами сополимеризации природных, легко деструктурируемых и синтетических соединений. Синтезирован полиуретан, содержащий низкомолекулярную целлюлозу или амилозу. Методами привитой сополимеризации изготовлены сополимеры полиуретана с крахмалом и целлюлозой, осуществлен синтез сополимера, состоящего из полиэтилакрилата и желатина. Однако до настоящего времени не решена проблема деструкции синтетического остатка, образующегося

после полного разрушения природного полимера [39].

Перспективны работы по созданию биополимерных материалов на основе синтетических полимеров и вторичных ресурсов переработки растительного и животного сырья [40]. В данной работе решались проблемы минимизации объемов промышленных отходов, повышению эффективности очистки сточных вод и использованию вторичных материальных ресурсов в производстве эластомерных композиций (ЭК). Разработан экологически совершенный процесс утилизации отходов эластомеров и отработанных адсорбентов при использовании методов механического и механо-термического обезвоживания.

Созданы гибридные высоконаполненные композиции с регулируемыми физико-механическими свойствами на основе синтетических полимеров, органических и неорганических наполнителей, дана оценка их биоразлагаемости при инкубировании в почвах, экспериментальное обоснование экотоксикологической безопасности утилизации в почвах. Изучены физико-механические свойства двух- и трехкомпонентных систем, полученных с использованием термопластичных и терморезактивных полимеров и отходов перерабатывающих отраслей АПК (органические отходы обработки зерна).

Научно обоснована методология утилизации пластмасс и отходов перерабатывающих отраслей промышленности путем создания высоконаполненных гибридных композитов со степенью замещения полимерной матрицы до 90 - 95 % [41].

Автором [42] разработаны нанокпозиционные материалы на основе полиэтилена, обладающие комплексом улучшенных технологических и физико-механических свойств и способные перерабатываться в изделия высокопроизводительными методами. Изучено влияние процессов наполнения и природы нанонаполнителей: органоглины, галлаузита, таунита на свойства нанокпозиционных композитов. Выявлены оптимальные условия получения композиций и соотношения их компонентов.

Установлено, что введение органоглины приводит к увеличению физико-механических свойств LDPE, независимо от марки и производителя [43].

Установлен механизм деградации PE композиций, заключающийся в аморфизации полимера, в снижении его молекулярной массы и количества функциональных групп.

Таким образом, при биодegradации пленок получаемых из композиций на основе крахмала, полиэтилена и других синтетических полимеров разрушению подвергается крахмал, а синтетический полимер частично остается и для его разрушения требуется длительное время [44]. В этой связи перспективным является создание композиций на основе биополимеров, позволяющих получить

упаковочные материалы полостью разлагающиеся в окружающей среде в достаточно короткие сроки.

Биополимерные материалы на основе микробиологически синтезированных полимеров. Большинство биоразлагаемых пластмасс относятся к классу полиэфиров, хотя некоторые производятся из других материалов, таких как, например, модифицированный крахмал. Обладая хорошими механическими свойствами, ароматические полиэферы, такие как полиэтилентерефталат (PET), в то же время, устойчивы к микробному воздействию. Алифатические полиэферы, напротив, значительно легче разлагаются, но они не обладают такой прочностью, какая свойственна ароматическим полиэферам. Для того чтобы улучшить физические свойства алифатических полиэфиров, разработчики иногда добавляли другие мономеры к их молекулярным цепям, либо алифатические, либо ароматические [45].

Полигидроксикарбоанаты (PHА) представляют собой алифатические полиэферы. К числу наиболее значительных представителей этого семейства относятся полигидроксипропанат (PHВ) и его сополимер с полигидроксивалератом (PHV). Коммерческие продукты из PHА часто производятся из сополимеров PHВ и PHV, или сополимеров PHВ и другого PHА, который называется полигидроксигексаноатом (PHН). PHА создаются за счет бактериальной ферментации сахаров растительного происхождения, таких как глюкоза. Внеклеточные и внутриклеточные полисахариды синтезируются бактериальными клетками и затем отделяются от бактерий [46].

Биоразлагаемые упаковочные материалы на основе PHА и формованные товары, нетканые материалы, одноразовые салфетки и предметы личной гигиены, пленки и волокна, связывающие вещества и покрытия, связующие материалы для металлических и керамических порошков, водоотталкивающие покрытия для бумаги и картона.

PHА стабильны в водной среде, при этом поддаются биологическому разложению в морской воде, почве, в средах компостирования и переработки отходов. Представители данной группы имеют большую способность к увлажнению и пригодны к нанесению печати, выступая, тем самым, альтернативой PET, PP и другие, обладая при этом стойкостью к УФ-облучению [47].

Основной перспективный и многообещающий пластик для пищевой промышленности – полилактид - водостойкий, биоразлагаемый до углекислого газа, воды и метана, эффективно компостируемый. Спектр его использования в пищевой промышленности обширен: ламинирование бумаги для упаковки, посуда для микроволновых печей, мешки для отходов, одноразовая посуда, упаковка для пищевых продуктов. На основе полилактидов получают сополимеры с гликолидами, капролактоном, пластифицируют собственным мономером и олигомером.

Полилактичная (полиоксипропионовая) кислота (PLA), линейный алифатический полиэфир,

получаемая путем полимеризации молочной кислоты, которая синтезируется дрожжами и мицелиальными грибами из простых сахаров.

Наиболее известный производитель полилактичной кислоты под брендом Ingeo – NatureWorks, дочерняя компания Cargill [48].

Полилактид прозрачностью, прочностью, глянецом, является отличным влагопротектором, так же, как и ПЭТ, не пропускает запахи, а упаковка из PLA-полимера способна полностью разлагаться в течение 45 дней при условии создания соответствующей структуры компостирования [49].

PLA часто смешивают с крахмалом для повышения способности к биологическому разложению и рентабельности производства. Тем не менее, эти смеси довольно непрочные, поэтому к ним часто добавляют пластификаторы, такие как глицерин или сорбит для того, чтобы сделать их более эластичными. Вместо пластификаторов некоторые производители используют для смягчения PLA создание сплава с другими разлагаемыми полиэферами.

PLA составляет конкуренцию полистиролу и PET. В настоящее время PLA используется в материалах жесткой упаковки для фруктов и овощей, яиц, деликатесных продуктов и выпечки. Пленки, изготовленные из этого материала, используются для упаковывания сэндвичей, леденцов и цветов. К числу прочих применений относятся бутылки для воды, соков, молочных продуктов и съедобных масел, формованные с раздувом и вытяжкой. Некоторые производители автомобилей, и, в частности, компания Toyota (Японии), рассматривают возможности использования PLA и других биоразлагаемых пластических масс в автомобильном производстве [50, 51].

Согласно данным производителей PLA разлагается до воды и CO₂ в течение 90 дней под воздействием температуры около 60 °С на коммерческих установках компостирования. Необходимо отметить, что надлежащая переработка бутылок из PLA возможна только там, где муниципалитет собирает отходы для компостирования, в этой связи производители все чаще называют полилактичную кислоту «компостируемой», а не «биodeградируемой» [52 -55].

Выводы

Показана тенденция создания пленочных материалов на основе биodeградируемых синтетических полимеров и полимеров, полученных микробиологическим синтезом. Пленочные материалы на основе этих полимеров соответствуют по физико-химическим свойствам упаковочным материалам, пригодным для хранения продуктов питания.

Литературы

1. Экологичный полимер. <http://pakkograft.ru>.
2. Биоразлагаемые полимерные упаковочные материалы. <http://article.unipack.ru>.
3. Биоразлагаемые полимерные материалы. <http://ref.unipack.ru>.

4. *Karlsson M.* Starch in Processed Potatoes. Influence of the tuber structure, Thermal treatments an Amylose/Amylopectin ratio, doctoral thesis, Media – Tryck, Lund University, Lund, (2005).
5. *Roper H.* The role of starch in biodegradable thermoplastic materials // *Starch-Sterke*. 42. №4. P. 123-130. (1990).
6. *Курван Дж.* Упаковка на основе бумаги и картона. СПб.: Профессия. 488 с. (2008).
7. *Hoover R.* Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: a review // *Carbohydrate polymers*, 45, p.253-267. (2001).
8. *Андреев Н.Р., Карпов В.Г.* Хранение и переработка сельхозсырья. №7. С. 32-33. (1999).
9. *Казьмина, Н.А.* Дис. на соискание кандидата тех. наук. Москва. 131 с. (2002).
10. *Rodriguez M., Osés J., Ziani K., Juan I.* Mate Combined effect of plasticizers and surfactants on the physical properties of starch based edible films. *Food Research International*. № 39. P. 840–846. (2006).
11. *Laohakunjit N., Noomhorm A.* Effect of Plasticizers on Mechanical and Barrier Properties of Rice Starch Film. *Starke*. № 56. P. 348–356. (2004).
12. *Arvanitoyannis I., Costas G.* Biliaderis Physical properties of polyol-plasticized edible films made from sodium caseinate and soluble starch blends. *Food Chemistry*. № 3. P. 333 – 342. (1998).
13. *Laohakunjit N., Noomhorm A.* Effect of Plasticizers on Mechanical and Barrier Properties of Rice Starch Film. *Starke*. № 56. P. 348–356. (2004).
14. *Myllarinen P., Partanen R., Seppala P.* Forssell Effect of glycerol on behaviour of amylose and amylopectin films. *Carbohydrate Polymers*. № 50. P. 355 – 361. (2002).
15. *Абрамов И.Н., Аким Э.Л.* VIII Всеросс. олимпиада молодых ученых «Наноструктурные, волокнистые и композиционные материалы». СПб. с. 32. (2012).
16. *Кузнецов А.Г., Махотина Л.Г.* VIII Всеросс. олимпиада молодых ученых «Наноструктурные, волокнистые и композиционные материалы». СПб. с. 52. (2012).
17. *Miller K.S., Krochta J.M.* Oxygen and aroma barrier properties of edible films: a review. *Trends in food science & technology*. P. 228-237. (1997).
18. *Bertuzzi, M.A., Castro Vidaurre E.F., Armada M., Gottifredi J.C.* Water vapor permeability of edible starch based films. *Journal of Food Engineering*. № 80. P. 972–978. (2007).
19. *Purvinas R. M., Zobel H.F.* Optical rotatory dispersion of amylose films. *Carbohyd. Research*. № 10. P. 129-139. (1969).
20. *Avella M., Jan J. De Vlieger, Errico M. Em., Fischer S., Vacca P., Volpe M. Gr.* Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications. *Food Chemistry*. № 93. P. 467–474. (2005).
21. *Dutta P.K., Tripathi Sh., Mehrotra G.K., Dutta J.* Perspectives for chitosan based antimicrobial films in food applications. *Food Chemistry*. № 114. P. 1173–1182. (2009).
22. *Lazaridou A., Costas G.* Biliaderis Thermophysical properties of chitosan, chitosan-starch and chitosan-pullulan films near the glass transition. *Carbohydrate polymers*. № 48. P. 179 - 190. (2002).
23. *Романовская Д.П., Абдуллин В.Ф.* Технология получения биополимера хитозана с высокой степенью химической чистоты. Всеросс. олимпиада молодых ученых «Наноструктурные, волокнистые и композиционные материалы». СПр. с. 67. (2012).
24. *Устинов М.Ю.* Дис. на соискание канн. тех. наук. Саратов. 138 с. (2004).
25. *Абдуллин В.Ф.* Технология и свойства биополимера хитозана из панциря речного рака: автореф. дис. кандидата техн. наук. Саратов. 20 с. (2006).
26. *Ioannis S., Arvanitoyannis, Nakayama At.* Sei-ichi Aiba Chitosan and gelatin based edible films: state diagrams, mechanical and permeation properties. *Carbohydrate Polymers*. № 37. P.371–382. (1998).
27. *Arvanitoyannis I., Psomiadou E., Nakayama A., Aiba S.* Yamamoto Edible films made from gelatin, soluble starch and polyols, Part 3. *Food Chemistry*. № 4. P. 593 – 604. (1997).
28. *Garcia M.F., Martino M.N., Zaritzky N.E.* Lipid addition to improve barrier properties of edible starch-based films and coatings. *Journal of food science*. № 6. P. 941-947. (2000).
29. *Jagannath, J. H., Nanjappa C., D. K. Das Gupta, Bawa A. S.* Mechanical and barrier properties of edible starch–protein-based films. *Journal of applied polymer science*. P. 64–71. (2003).
30. *Corradini E., Carvalho A.J.F., Curvelo A.A.S.* Preparation and characterization of thermoplastic starch/zein blends. *Materials Research*. № 3. P.227 – 231. (2007).
31. *Суворова А. И., Тюкова И. С., Труфанова Е. И.* Биоразлагаемые полимерные материалы на основе крахмала. *Успехи химии*. № 5. С. 494 – 502. (2000).
32. *Wang L., Auy M.A.E., Kerry J.P.* Physical assessment of composite biodegradable films manufactured using whey protein isolate, gelatin and sodium alginate. *Journal of Food Engineering*. P. 199–207. (2010).
33. *Dominic W.S. Wong, Kay S. Gregorski, Joyce S. Hudson* Thermal Properties and Permeability to Sorbate and Ascorbate. *Journal of Food Science*. P. 337–341. (1996).
34. Pat 6117485, США.
35. Pat 3758328, США.
36. Pat 3425972, США.
37. Pat 6183808 В1 США.
38. *Landman, E. P., Focke W.W.* Stearate intercalated layered double hydroxides: effect on the physical properties of dextrin-alginatefilms. *J MATER SCI*. № 4. P. 2271–2279. (2006).
39. *Курван М.Дж.* Упаковка на основе бумаги и картона. СПб.: Профессия. 488 с. (2008).
40. *Байклизз Н., Сегала Л.* Целлюлоза и ее производные. Т.1. М.: Мир. 580 с. (1974).
41. *Байклизз Н., Сегала Л.* Целлюлоза и ее производные. Т.2. М.: Мир. 510 с. (1974).
42. *Бочек А.М.* Дис. на соис.док. хим.наук. Саратов. 306 с. (2002).
43. *Фролова С.В.* Авт.. дис. док. хим. наук. Иваново. 20 с. (2009).
44. *Singh J., Kaur L., McCarthy O.* Potato starch and its modification. *Advances in Potato Chemistry and Technology*. Academic Press. Inc. P. 273 - 312. (2009).
45. *Fringant, C., Desbrieres J., Rinaudo M.* Physical properties of acetylated starch-based materials relation with their molecular characteristics. *Polymer*. № 13. P. 2663-2673. (1996).
46. *Arvanitoyannis I., Nakayama A., Aiba S.* Edible films made from hydroxypropyl starch and gelatin and plasticized by polyols and water. *Carbohydrate Polymers*. № 36. P. 105 -119. (1998).
47. *Kim, K.W., Ko C.J., Park H.J.* Mechanical properties, water vapor permeabilities and solubilities of highly carboxymethylated starch-based edible films. *Journal of food science*. № 1. P. 218-222. (2002).
48. *Кочнев А.М.* Модификация полимеров. Изд. Каз. гос. технол. унив. 179 с. (2002).
49. *Власова Г., Макаревич А.* Pakkograff. №4. (2002).

50. *Jong-Whan Rhim, Aristippos Gennadios, Curtis L. Weller, Carole Cezeirat, Milford A. Hanna*. Industrial Crops and Products. № 8. P. 195–203. (1998).
51. *Gaspar M., Benko Zs., Dogossy G., Reczey K., Czigany T.* Reducing water absorption in compostable starch-based plastics. *Polymer Degradation and Stability*. № 90. P. 563 - 569. (2005).
52. *Закирова А.Ш., Зарипова С.К., Канарский А.В., Канарская З.А.* Вестник Казан. технол. универ. Т. 16. № 1. с. 157 – 163. (2013).
53. *Закирова А.Ш., Манахова Т.Н., Канарский А.В., Канарская З.А.* Вестник Казан. технол. универ. Т. 16. № 6. с. 117 – 121. (2013).
54. *Закирова А.Ш., Канарский А.В., Канарская З.А.* Вестник Казан. технол. универ. Т. 16. № 7. с. 164 – 167. (2013).
55. *Закирова А.Ш., Манахова Т.Н., Канарский А.В., Канарская З.А.* Вестник Воронежского гос. универ. инженерных технологий № 2. Воронеж. С. 182 - 193. (2013).

© **А. Ш. Закирова** - аспирант каф. ПИМП КНИТУ, aygulzakirova@mail.ru; **З. А. Канарская** – канд. тех. наук, доц. каф. пищевой биотехнологии КНИТУ, zosya_kanarskaya@mail.ru; **О. С. Михайлова** – аспирант каф. ПИМП КНИТУ, olga.83@mail.ru; **С. В. Василенко** – канд. биол. наук., доцент каф. ПИМП КНИТУ.