

Муниципальное бюджетное учреждение дополнительного образования
«Детский эколого-биологический центр «Росток»
Воронежская область
Город Воронеж
Объединение: «Юный исследователь»

Исследование деструкции рыночных образцов упаковочных материалов

Сапунов Михаил, учащийся 11 класса

Руководители: Беспалова О. А., педагог дополнительного образования

МБУДО «Детский эколого – биологический центр «Росток»;

Консультант: Студеникина Любовь Николаевна, к.т.н., доцент кафедры

промышленной экологии ВГУИТ

Воронеж -2023

Содержание

Введение.....	3
Литературный обзор.....	5
Результаты исследования.....	8
Исследование №1	
Определение прочности упаковочных материалов до компостирования.....	9
Исследование №2	
Микроскопирование образцов.....	9
Исследование №3	
Проведение ИК - спектрометрического анализа.....	10
Исследование №4	
Определение прочностных показателей композитов после 6 месяцев пребывания в компосте.....	13
Выводы.....	14
Список литературы.....	15
Приложения.....	16

Введение

Актуальность

Сегодня в повседневной жизни люди используют огромное количество пластиковых материалов (упаковка, одноразовая посуда и т.п.), которые имеют огромный период разложения в естественных условиях. Частичным решением проблемы может стать замена традиционного пластика на биоразлагаемые материалы, которые смогут распадаться в окружающей среде до воды, углекислого газа, неорганических компонентов и биомассы, например материалы на основе поливинилового спирта (далее ПВС), крахмала, целлюлозы.

Цель работы: оценить деструкцию рыночных образцов упаковочных материалов в компосте.

Задачи:

- провести литературный обзор по теме исследования;
- определить прочностные показатели выбранных для исследования упаковочных материалов: стакан биоразлагаемый на основе целлюлозы (Sino-Russian New Century Import & Export Co, Ltd.), пакет на основе крахмала компостируемый (Беларусь), пакет водорастворимый ПВС (Тайвань), пакет биоразлагаемый из полилактида (США);
- провести спектральный анализ материалов для выявления химического состава;
- оценить прочностные показатели исследуемых образцов после 6 месяцев содержания в компосте;
- провести микроскопирование образцов;
- дать оценку исследуемым рыночным образцам на соответствие стандартам биоразложения.

Поливиниловый спирт (ПВС) – один из немногих синтетических термопластов, способный к биоразложению, производится в РФ и включен в перечень биоразлагаемых пластиков по ГОСТ Р 57432-2017.

Целлюлоза — линейный полисахарид, построенный из остатков глюкозы.

Крахмал- полимерный углевод, состоящий из многочисленных глюкозных звеньев, соединенных гликозидными связями.

Полилактид (полимолочная кислота, ПЛА, PLA) — биоразлагаемый, биосовместимый, термопластичный, алифатический полиэфир, мономером которого является молочная кислота. Сырьем для производства служат ежегодно возобновляемые ресурсы, такие как кукуруза и сахарный тростник. Используется для производства изделий с коротким сроком службы (пищевая упаковка, одноразовая посуда, пакеты, различная тара), популярен в 3d печати как самый простой в использовании материал, а также в медицине, для производства хирургических нитей и штифтов (обычно данный материал проходит специальную медицинскую сертификацию).

Композитный материал (КМ), **композит** — многокомпонентный материал, изготовленный из двух или более компонентов с существенно различными физическими и/или химическими свойствами, которые, в сочетании, приводят к появлению нового материала с характеристиками, отличными от характеристик отдельных компонентов.

Литературный обзор

На мировом рынке представлено два вида полимеров, которые, по заверению производителей, обладают более высокой скоростью деградации в окружающей среде: оксоразлагаемые и биоразлагаемые. Из них всё чаще делают одноразовые пакеты, якобы заботясь о природе.[1]

Оксоразлагаемые полимеры.

Представляют собой традиционные полимеры (например, полиэтилен низкого давления), в которые внедрены добавки (например — d2w, содержащие соли переходных металлов), ускоряющие окисление и распад материала под воздействием ультрафиолета и/или тепла и кислорода. Процесс окисления приводит к ускоренному распаду материала на фрагменты.

Под воздействием ультрафиолета пакет просто быстрее распадается на фрагменты. На этом его «биоразлагаемость» заканчивается.

В теории, фрагментация полимера должна приводить к более быстрому процессу биоразложения, при котором образуется диоксид углерода и вода. Однако на практике это зависит от множества факторов: размера частиц полимера, качества химических добавок, которые использовались для фрагментации, и условий окружающей среды, в которых предполагается процесс биоразложения.[4, 5]

В природе оксоразлагаемые полимеры, распавшись на фрагменты, требуют намного больше времени для естественного биоразложения. При этом окружающая среда загрязняется микропластиком, который из-за своих размеров способен мигрировать по пищевой цепи и в итоге оказаться на наших тарелках.

Так как основная функция оксоразлагаемых полимеров — распадаться на мелкие фрагменты за короткий промежуток времени (от нескольких месяцев), их использование в товарах длительного пользования крайне ограничено и, в свою очередь, требует применения стабилизаторов — дополнительных химических веществ, препятствующих фрагментации[6,8].

Современные технологии переработки не обладают способностью выделять оксоразлагаемые полимеры из общего потока пластика, поступающего на переработку. Это снижает качество вторсырья и может привести к тому, что загрязнённая оксоразлагаемыми полимерами партия пластика не сможет быть переработана.

Получается, что оксоразлагаемые пластмассы не являются решением для окружающей среды и не подходят для долгосрочного использования, переработки или компостирования. [6]

Согласно же российскому ГОСТу 33747-2016, оксоразлагаемая упаковка не предполагает переработки и должна быть направлена на специализированные полигоны для последующей деградациии.

Желая помочь природе, люди наполняют окружающую среду микропластиком.

Фактически, использование оксоразлагаемого полимера под видом биоразлагаемого вводит в заблуждение потребителей.

Биоразлагаемые полимеры.

Разлагаются в условиях компостирования на диоксид углерода, воду, неорганические соединения и биомассу и не приводят к образованию токсичных отходов. Изготавливаются, как правило, из кукурузного и картофельного крахмалов, сои, целлюлозы.[3,4]

Процесс разложения такого полимера в условиях компоста составляет 180 дней.

Современные упаковочные материалы и пути их утилизации.

Существует довольно много видов пластика, что уже само по себе усложняет переработку, так как вместе можно перерабатывать только одинаковый вид этого сырья.

НЕ поддается переработке неликвидный пластик и произведенные из него предметы:

1. пластик с маркировкой 3 (PVC или ПВХ) и 7 (OTHER);
2. пластик без маркировки или с невнятной маркировкой;

3.одноразовая посуда и контейнеры с маркировкой PET (исключение – PET бутылки);

4.смешанный пластик (с приставкой “С”,например, С/LDPE, С/HDPE, С/PP);

5.эколин (упаковка для масла, творога);

6.упаковка из вспененного полистирола (б PS). При этом гладкий прозрачный, белый или цветной полистирол годится в переработку;

7.фольгированный пластик, блестящий внутри (например, упаковка от чипсов), даже если на нем есть маркировка;

8.многокомпонентная упаковка, например, дозаторы от жидкого мыла (содержат несколько видов пластика и металл);

9.одноразовая пластиковая посуда и стаканчики (в том числе и “бумажные”);вакуумная упаковка (например, для колбасной нарезки) и термоусадочная пленка (которая полностью “обтягивает” бутылку);

10.фантики от конфет;

11.чайные пакетики;

12.пластиковая упаковка из-под яиц;

мягкая упаковка “дой-пак” (для майонезов и соусов);

13.файлы для документов;

14.CD/DVD диски;

15.искусственные елки;

16.скотч, зубные щётки. .[5,6]

Компания Sino-Russian New Century Import & Export Co., Ltd. предлагает высококачественные, экологически безопасные продуктовые упаковки, являющиеся достойной альтернативой пластиковым и бумажным. Производится полный ассортимент биоразлагаемых упаковок продуктов питания для различных целей – тарелки, контейнеры и лотки самых различных форм, отвечающие всем запросам потребителей.

Продукция выпускается с применением уникальных инновационных технологий и состоит из смеси натуральных быстро возобновляемых

растительных волокон. При производстве используется только натуральное сырьё – солома озимой пшеницы. В результате получается чрезвычайно прочный продукт, не деформирующийся при использовании, значительно превосходящий по этому параметру пластиковые, картонные и иные аналоги. При этом изделия получаются легкими и имеют внешне привлекательный вид. [8,9]

Результаты исследования

Объекты исследования: стакан биоразлагаемый на основе целлюлозы (Sino-Russian New Century Import & Export Co, Ltd.), пакет на основе крахмала компостируемый (Беларусь), пакет водорастворимый ПВХ (Тайвань), пакет биоразлагаемый из полилактида (США)

Методы исследования: Прочностные показатели до и после биодegradации оценивались по ГОСТ 11262-17 (с помощью разрывной машины РМ-50 с программным обеспечением «StretchTest»). Определяли начальную прочность материалов, а затем помещали их в компост. Периодически увлажняли субстраты, через 6 месяцев извлекли исследуемые материалы и оценили их визуальные изменения, а также определили прочность после биовоздействия.

Макроструктуру композитов определяли с помощью цифрового микроскопа Levenhuk-D670T с программным обеспечением LevenhukTourView (x100)

Ход исследований.

Определяли начальную прочность материалов, а затем помещали их в компост. Периодически увлажняли субстраты, через 6 месяцев извлекли исследуемые материалы и оценили их визуальные изменения, а также определили прочностные показатели после компостирования.

Исследование №1

Определение прочности упаковочных материалов при нормальных условиях.

Материалы и оборудование:

стакан на основе целлюлозы (Sino-Russian New Century Import & Export Co, Ltd.), пакет на основе крахмала (Беларусь), пакет водорастворимый ПВС (Тайвань), пакет из полилактида (США).

Ход работы

Определение прочности исследуемых материалов до компостирования.

1. Образцы материалов (кроме стакана) поместили для определения прочности в разрывную машину РМ 50.

2. Провели эксперимент по разрыву образцов. Результаты представлены в протоколе № 1-№4 (приложение)

С полученными результатами будем сравнивать уровень прочности после 6 месяцев пребывания материалов в компосте.

Исследование №2

Микроскопирование образцов.

Материалы и оборудование:

стакан на основе целлюлозы (Sino-Russian New Century Import & Export Co, Ltd.), пакет на основе крахмала (Беларусь), пакет водорастворимый ПВС (Тайвань), пакет из полилактида (США).

Ход работы

Для микроскопирования образцы очищали от механических загрязнений, кондиционировали на воздухе 24 часа, еще раз очищали поверхность кисточкой и оценивали при увеличении x100, рис. 3-5 (приложение)

При микроскопировании образцов, наблюдали, что упаковочный материал на основе ПВС (пакет Тайвань) разлагается, а упаковки на основе полилактида (США) и крахмала (Беларусь) сохраняют целостность формы.

Исследование №3

Проведение ИК - спектрометрического анализа

Материалы и оборудование:

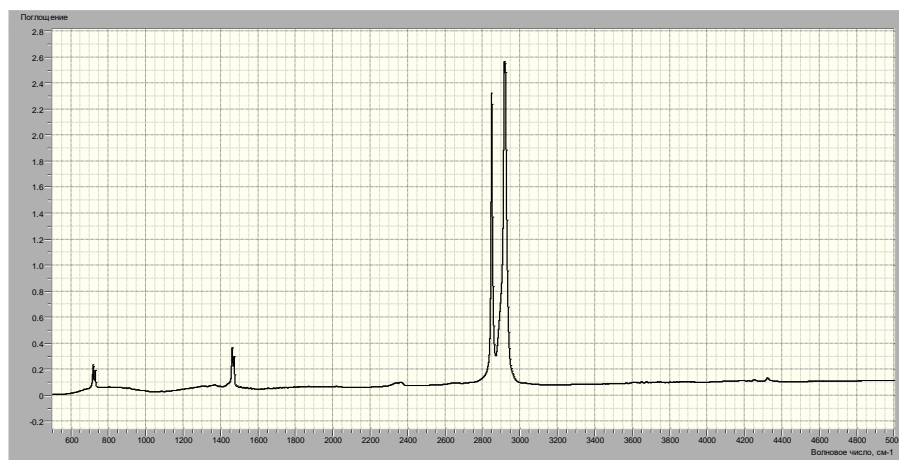
стакан на основе целлюлозы (Sino-Russian New Century Import & Export Co, Ltd.), пакет на основе крахмала (Беларусь), пакет водорастворимый ПВС (Тайвань), пакет из полилактида (США).

Ход работы

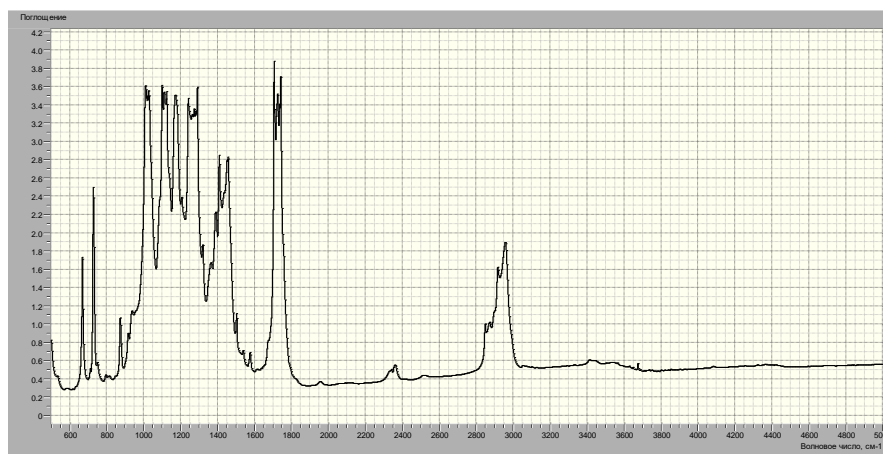
Пленки исследуемых образцов помещали в прибор - ИК Фурье-спектрометр «ИнфраЛЮМ ФТ-08» с программным комплексом «СпектраЛЮМ» и регистрировали их ИК спектры в интервале $600 - 4000 \text{ см}^{-1}$.

Далее по справочной таблице проводили расшифровку спектров и делали их сравнительную оценку.

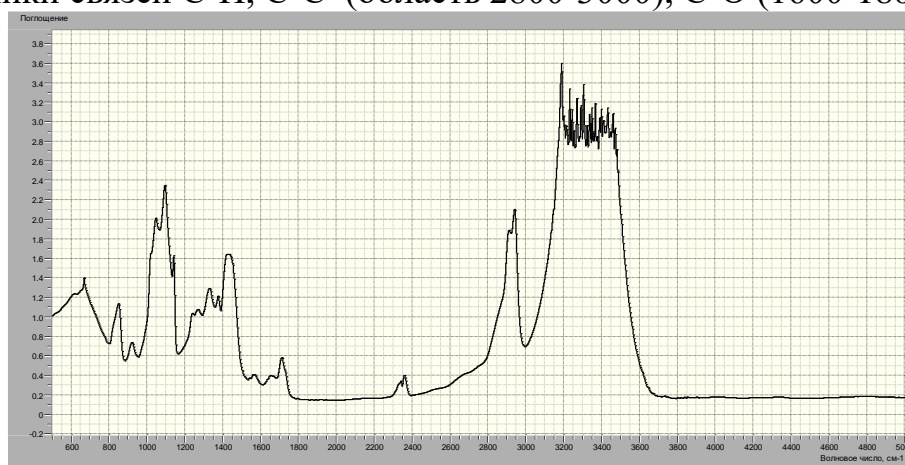
На спектрограммах 1-4 (приложение), представлены полученные ИК-спектры и расшифровка.



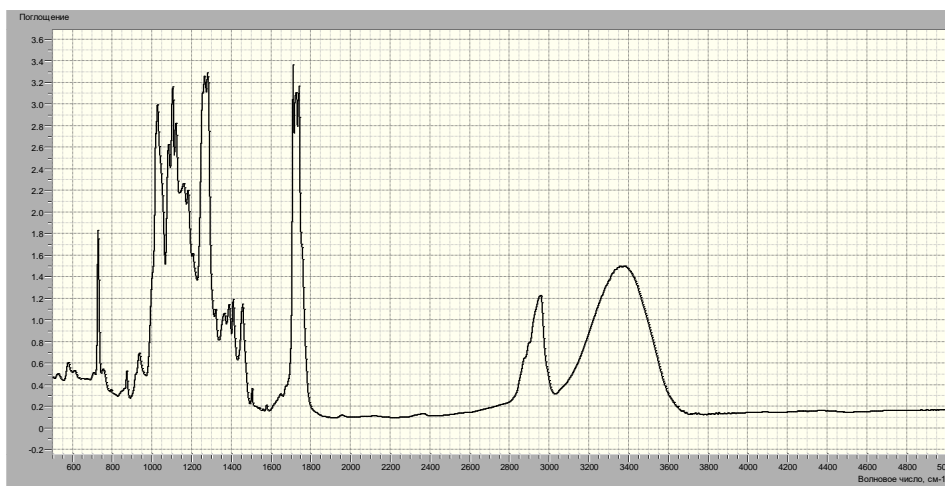
Спектрограмма 1. Обычный ПВД (фасовочный пакет, полиэтилен), пики связей С-Н, С-С (область 2800-3000)



Спектрограмма 2. Пакет предположительно из полилактида (США), пики связей С-Н, С-С (область 2800-3000), С-О (1600-1800)

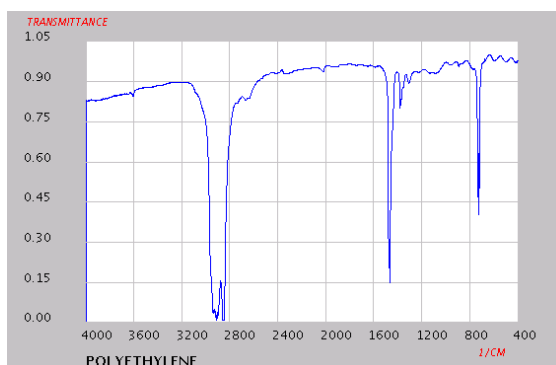


Спектрограмма 3. Пакет из ПВХ (Тайвань), пики ОН-групп (область 3200-3600), С-С, С-Н (область 2800-3000)



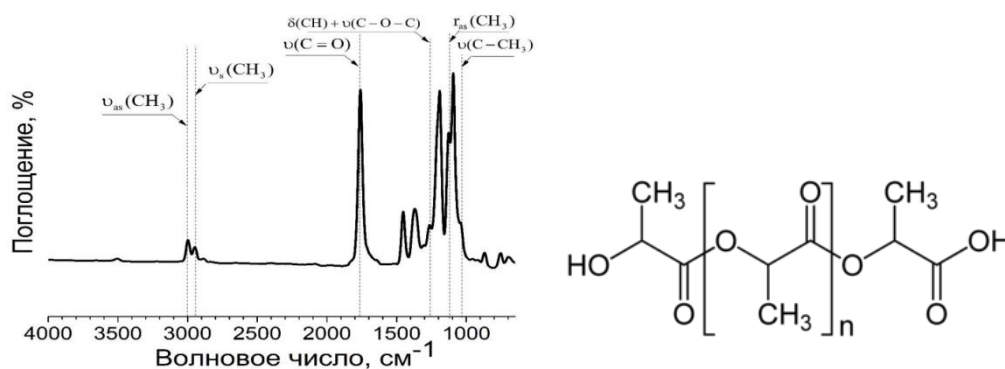
Спектрограмма 4. Пакет компостируемый (Беларусь), Пики связей –ОН, С-Н, С-С, С-О (1600-1800)

Образец «Обычный ПВД (фасовочный пакет из полиэтилена)», имеет пики связей С-Н, С-С в области 2800-3000 см^{-1} , что полностью соответствует заявляемому химическому составу, т.к. полиэтилен имеет химическую структуру $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$.



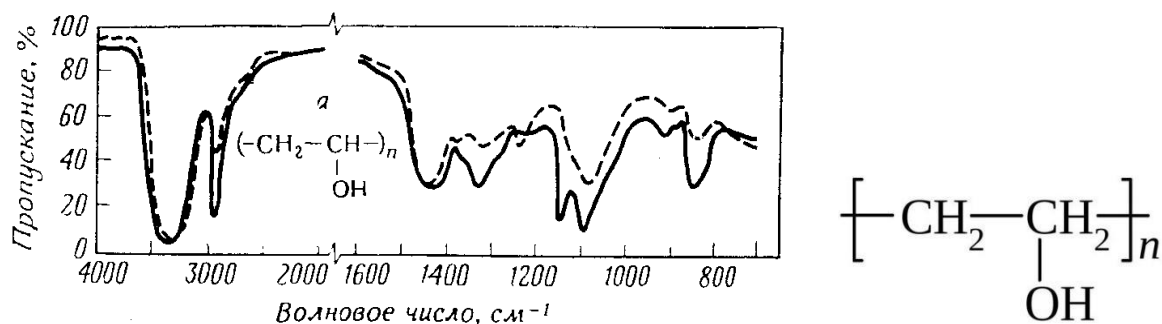
Известный ИК-спектр полиэтилена

Образец «Пакет предположительно из полилактида (США)» показал пики связей С-Н, С-С в области 2800-3000 см^{-1} и С-О в области 1600-1800 см^{-1} , что также соотносится с известными данными о строении полилактида.



Известный ИК-спектр полилактида и строение молекулы

Образец «Пакет из ПВХ (Тайвань)» показал пики ОН-групп (область 3200-3600 см^{-1}), С-С, С-Н (область 2800-3000 см^{-1}), что также соответствует известному спектрометрическому анализу ПВХ.



Известный ИК-спектр ПВС и строение молекулы

Образец «Пакет компостируемый (Беларусь)» показал пики связей –ОН, С-Н, С-С, С-О (в области 1600-1800 см-1), расшифровка спектра представляет затруднения, скорее всего материал является модифицированным полимером или смесью нескольких полимеров.

Исследование №4

Определение прочностных показателей композитов после 6 месяцев пребывания в компосте.

Материалы и оборудование;

стакан биоразлагаемый на основе целлюлозы (Sino-Russian New Century Import & Export Co, Ltd.), пакет на основе крахмала компостируемый (Беларусь), пакет водорастворимый ПВС (Тайвань), пакет биоразлагаемый из полилактида (США).

Ход работы

1. После компостирования, образец: биоразлагаемый стакан на основе целлюлозы, разложился полностью. Упаковочные образцы, производства Тайвань и США, не разложились полностью, но измерить их прочностные параметры на разрывной машине не представляется возможным.
2. Провели эксперимент по разрыву Белорусского образца. Результат представлен в протоколе №5(приложение)

Выводы

1. Композит, стакан на основе целлюлозы, полностью подвергается деструкции в окружающей среде, но изначально его эксплуатационные свойства ограничены.
2. Упаковочный пакет на основе крахмала, Беларусский, не подвергается полной деструкции, но прочность его уменьшается с 10,8 МПа до 4,68 МПа (57%).
3. Водорастворимый образец на основе ПВХ, Тайвань, подвергается довольно сильной деструкции, но полностью не разлагается. Возможно необходимо увеличить время нахождения в компосте.
4. Образец США из полилактида, подвергается небольшой деструкции меньше чем образец на основе ПВХ.
5. ИК-спектры исследуемых образцов отражают химические связи композитов. Расшифровка спектра «Пакет компостируемый (Беларусь)» представляет затруднения, скорее всего материал является модифицированным полимером или смесью нескольких полимеров. Остальные образцы соответствуют заявленному химическому составу.
6. При микроскопировании образцов, наблюдали, что упаковочный материал на основе ПВХ (пакет Тайвань) разлагается, а упаковки на основе полилактида (США) и крахмала (Беларусь) сохраняют целостность формы.

Исследуемые образцы: пакет на основе крахмала (Беларусь), пакет водорастворимый ПВХ (Тайвань), пакет из полилактида (США) не соответствуют стандартам биоразложения в окружающей среде. Необходимо продолжить лабораторные исследования по подбору необходимых компонентов на пути создания биоразлагаемого композита.

Список литературы:

1. Г. М. Власова. Биоразлагаемые пленки на основе термопластов. Доклады Национальной академии наук Беларуси. – 2000. – Т. 44, № 6. – С. 100–103.
2. С. В. Власов, А. А. Ольхов. Биоразлагаемые полимерные материалы\ Полимерные материалы: изделия, оборудование, технологии № 7- С. 23-26; № 8 .- С. 35-36; № 10 .- С. 28-33
3. В.М. Гематдинова, Ю.Д .Сидоров, М.А.Поливанов, С. В. Василенко. Регулирование растворимости композиционных материалов на основе поливинилового спирта. Вестник технологического университета. 2016. Т.19, №6, с.96-99
4. О. Легонькова, Е. Мелицкова, А. Пешехонова. Будущее за биоразложением. Тара и упаковка. – 2003. – № 2. – С. 62–63.
5. О. Легонькова. Биоразлагаемые материалы в технологии упаковки. Тара и упаковка. – 2003. – № 6. – С. 78–80.
6. М. Л. Шериева, Г. Б. Шустов, Р. А. Шетов. Биоразлагаемые композиции на основе крахмала. Пластические массы. – 2004. – № 10. – С. 29–31.
7. Н. С. Винидиктова. Прочность биоразлагаемых полипропиленовых плоских лент, наполненных модифицированным крахмалом. Механика композитных материалов. – 2006. – Т. 42, № 3. – С. 389–400.
8. Студеникина Л.Н. Получение высоконаполненного крахмалом полиэтилена с использованием модифицирующих добавок / диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Воронежский государственный университет инженерных технологий. Воронеж, 2012
9. <http://www.ncie.biz/energy-saving-equipment/biodegradable-tableware/>

Приложения

Рис. 1 Образцы до компостирования;

пакет из полилактида (США), пакет на основе крахмала (Беларусь), пакет водорастворимый ПВС (Тайвань), стакан биоразлагаемый на основе целлюлозы (Sino-Russian New Century Import & Export Co, Ltd.),



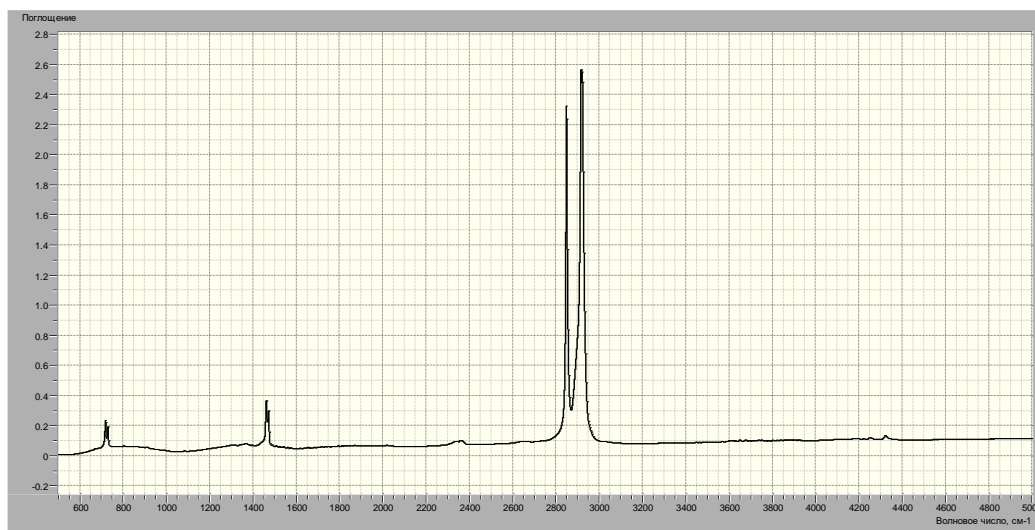
Рис. 2 Образцы после компостирования



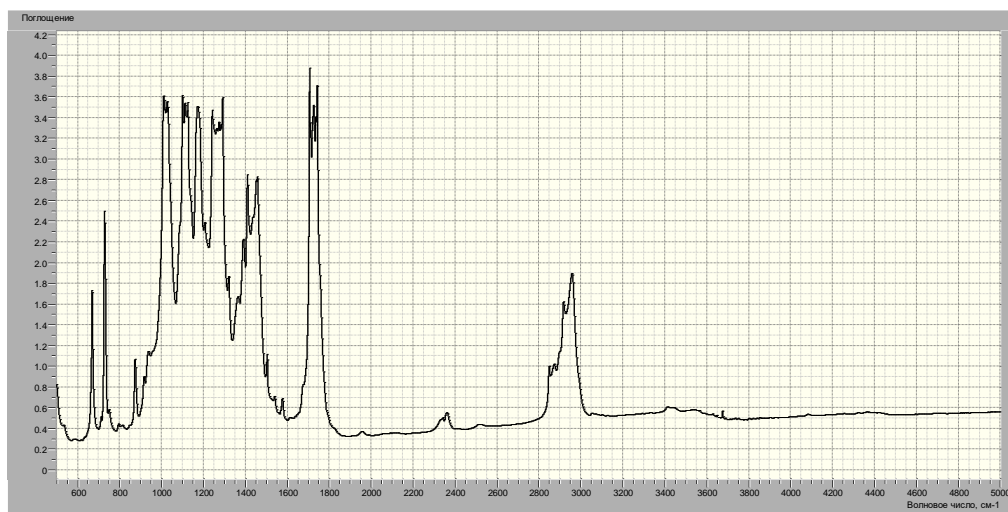
Спектрограммы

Таблица характеристических частот в инфракрасной спектроскопии

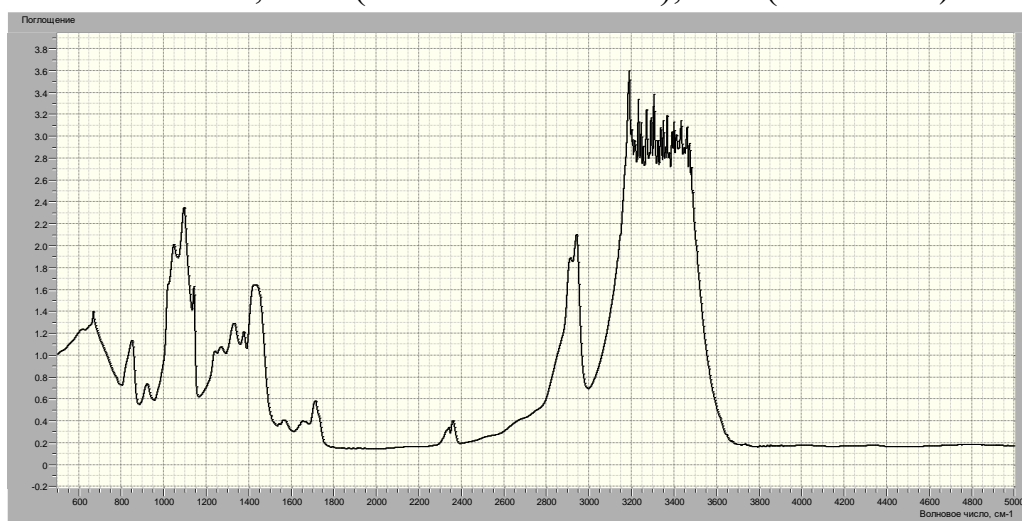
Класс вещества	Группа	Диапазон поглощения, см ⁻¹
Алканы и алкильные фрагменты	C–H вал.	3000—2840
	CH ₃ деф.	1470—1430 1395—1365 1250—800
	CH ₂ деф.	1475—1450 770—720
	C–D вал.	2200—2080
Алкены	=CH ₂ вал.	3095—3075
	=CH вал.	3040—3010
	=CH деф.	1420—1290 (плоск.) 1005—675 (внеплоск.)
	C=C вал.	1690—1635
Алкины	≡C–H вал.	3340—3250
	C≡C вал.	2260—2100
	≡C–H деф.	700—600



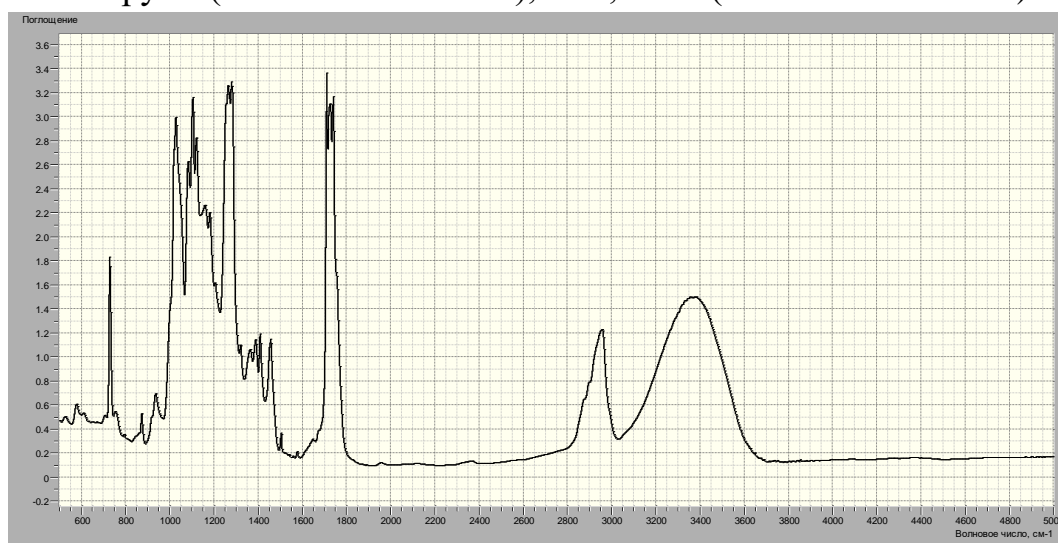
Спектрограмма 1. Обычный ПВД (фасовочный маленький пакет, полиэтилен), пики связей C–H, C–C (область 2800–3000)



Спектрограмма 2. Пакет предположительно из полилактида (США), пики связей С-Н, С-С (область 2800-3000), С-О (1600-1800)



Спектрограмма 3. Пакет из ПВХ (Тайвань), пики ОН-групп (область 3200-3600), С-С, С-Н (область 2800-3000)



Спектрограмма 4. Пакет компостируемый (Беларусь), пики связей –ОН, С-Н, С-С, С-О (1600-1800)

Протокол №1 лабораторных испытаний
полимерных и комбинированных материалов и изделий из них

Дата проведения
испытаний
Метод проведения
испытаний
Описание

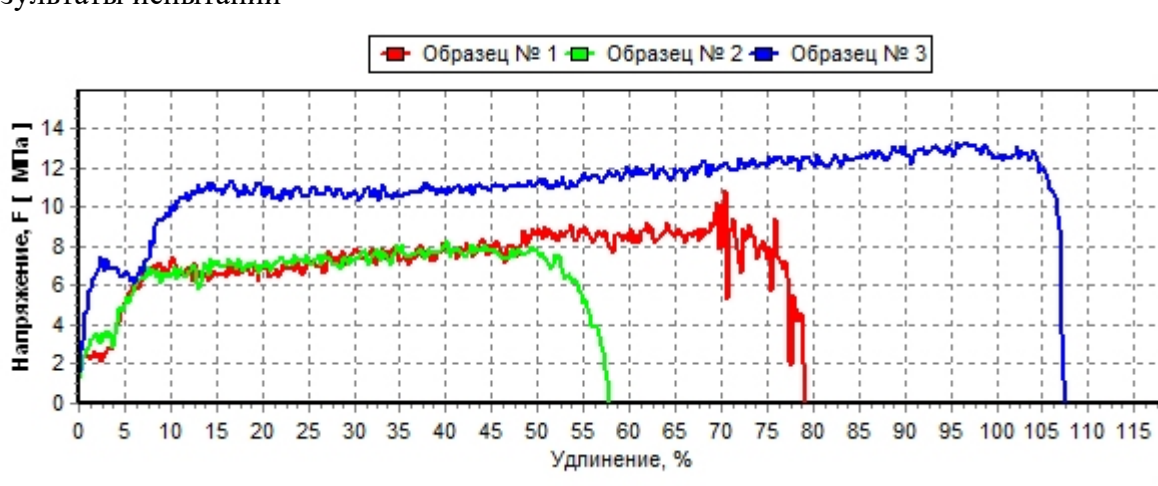
ГОСТ 14236

**Определение прочности и относительного удлинения
при растяжении образца с определенной скоростью**

Контролер
Материал
Нормативная
документация
№ партии
Направление
Скорость [мм/мин]
Результаты испытаний

пакет Беларусь
ТУ 2297-001-84929570-2008

Долевое (MD)
100



№	Ширина образца (мм)	Толщина образца (мкм)	Длина образца (мм)	Макс. Нагрузка(N)	Удлинение(мм)	Макс. Прочность МПа	Относительное удлинение(%)	Примечание
1	10	20	50	2.17	39.89	10.84	79.78	
2	10	20	50	1.65	29.08	8.26	58.16	
3	10	20	50	2.66	53.93	13.31	107.85	
Среднее:	10	20	50	2.16	40.97	10.8	81.93	

Протокол №2 лабораторных испытаний
полимерных и комбинированных материалов и изделий из них

Дата проведения
испытаний
Метод проведения
испытаний
Описание

ГОСТ 14236

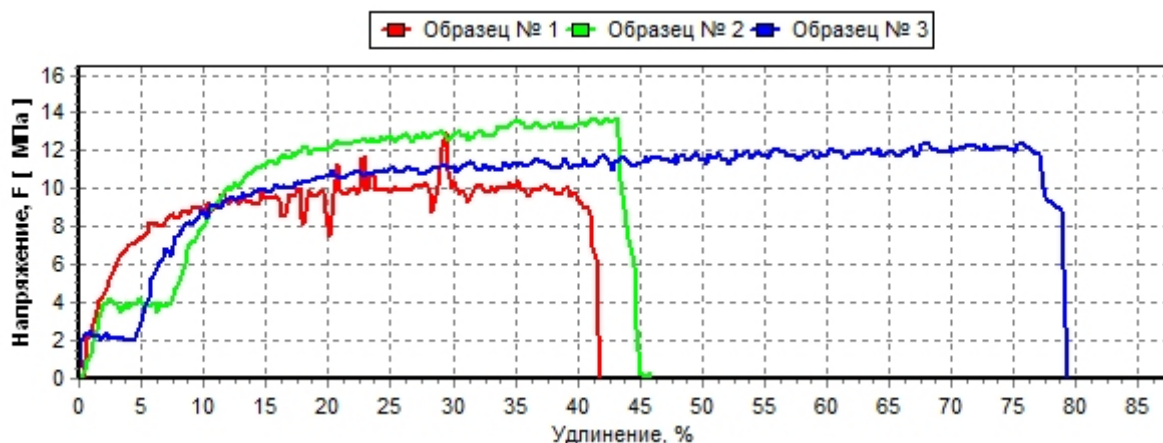
**Определение прочности и относительного удлинения
при растяжении образца с определенной скоростью**

Контролер
Материал
Нормативная
документация
№ партии
Направление
Скорость [мм/мин]

пакет США
ТУ 2297-001-84929570-2008

Долевое (MD)
100

Результаты испытаний



№	Ширина образца (мм)	Толщина образца (мкм)	Длина образца (мм)	Макс. Нагрузка(N)	Удлинение(мм)	Макс. Прочность МПа	Относительное удлинение(%)	Примечание
1	10	30	50	3.89	21.28	12.97	42.56	
2	10	30	50	4.12	22.95	13.73	45.9	
3	10	30	50	3.73	39.78	12.43	79.55	
Среднее:	10	30	50	3.91	28	13.05	56	

Протокол №3 лабораторных испытаний полимерных и комбинированных материалов и изделий из них

Дата проведения
испытаний

Метод проведения
испытаний ГОСТ 14236

Описание **Определение прочности и относительного удлинения при растяжении образца с определенной скоростью**

Контролер

Материал пакет Тайвань

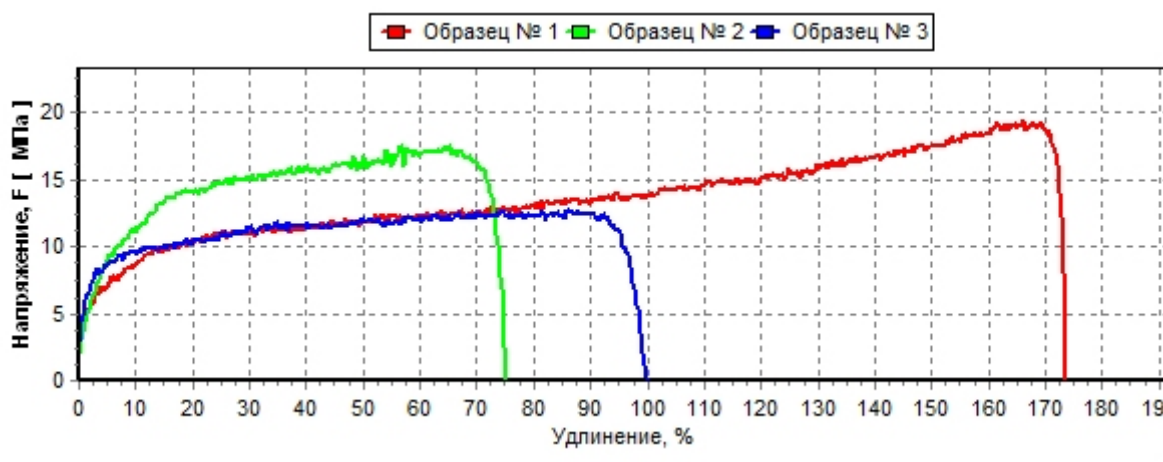
Нормативная документация ТУ 2297-001-84929570-2008

№ партии

Направление Долевое (MD)

Скорость [мм/мин] 100

Результаты испытаний



№	Ширина образца (мм)	Толщина образца (мкм)	Длина образца (мм)	Макс. Нагрузка(N)	Удлинение(мм)	Макс. Прочность МПа	Относительное удлинение(%)	Примечание
1	10	30	50	5.84	87.21	19.45	174.42	
2	10	30	50	5.27	38.2	17.57	76.4	
3	10	30	50	3.82	50.49	12.73	100.97	
Среднее:	10	30	50	4.98	58.63	16.59	117.27	

Протокол №4 лабораторных испытаний
полимерных и комбинированных материалов и изделий из них

Дата проведения испытаний
Метод проведения испытаний
Описание

ГОСТ 14236

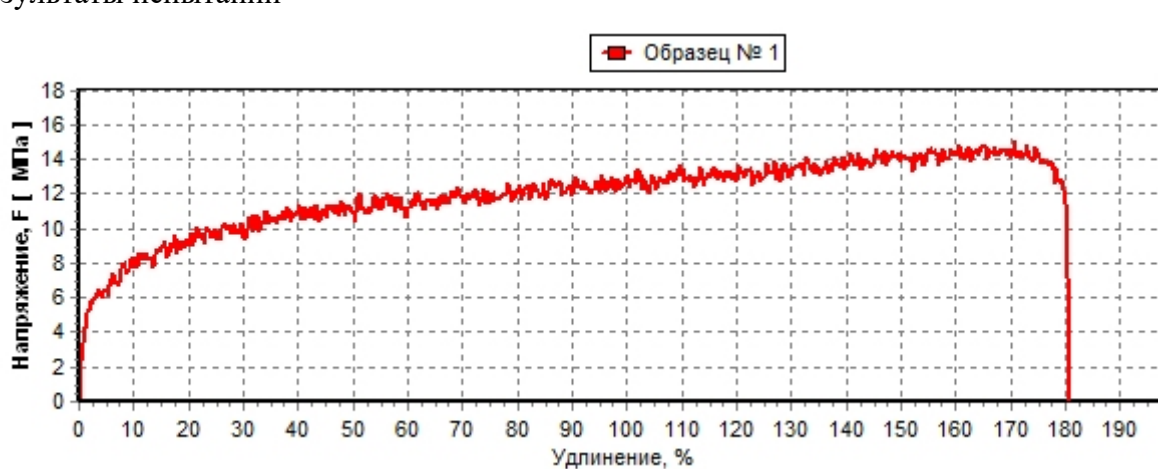
Определение прочности и относительного удлинения при растяжении образца с определенной скоростью

Контролер
Материал
Нормативная документация

ПВД
ТУ 2297-001-84929570-2008

№ партии
Направление
Скорость [мм/мин]
Результаты испытаний

Долевое (MD)
100



№	Ширина образца (мм)	Толщина образца (мкм)	Длина образца (мм)	Макс. Нагрузка(N)	Удлинение(мм)	Макс. Прочность МПа	Относительное удлинение(%)	Примечание
1	10	15	50	2.26	90.44	15.06	180.89	
Среднее:	10	15	50	2.26	90.44	15.06	180.89	

Протокол №5 лабораторных испытаний
полимерных и комбинированных материалов и изделий из них

Дата проведения испытаний
Метод проведения испытаний
Описание

ГОСТ 14236

Определение прочности и относительного удлинения при растяжении образца с определенной скоростью

Контролер
Материал
Нормативная
документация

пакет Беларусь через 6 мес компост
ТУ 2297-001-84929570-2008

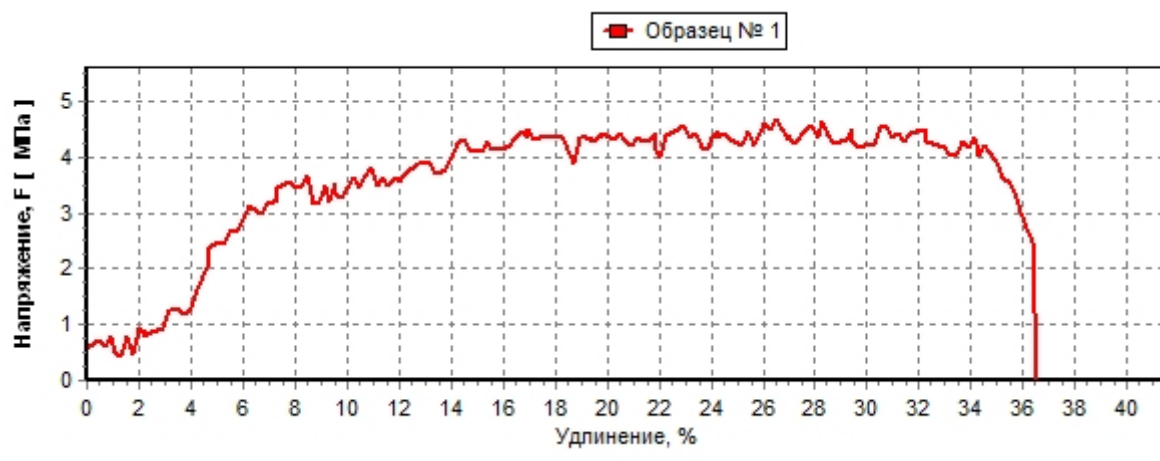
№ партии

Направление

Скорость [мм/мин]

Долевое (MD)

100



№	Ширина образца (мм)	Толщина образца (мкм)	Длина образца (мм)	Макс. Нагрузка(N)	Удлинение(мм)	Макс. Прочность МПа	Относительное удлинение(%)	Примечание
1	10	30	50	1.4	18.94	4.68	37.88	
Среднее:	10	30	50	1.4	18.94	4.68	37.88	

Рис. 3 Микроскопирование белорусского упаковочного пакета



Рис. 4 Микроскопирование упаковочного образца, пакет США



Рис. 5 Микроскопирование упаковочного образца Тайвань

