

СИНТЕЗ І ХАРАКТЕРИСТИКИ БІОДЕГРАДАБЕЛЬНИХ ПЛІВОК НА ОСНОВІ АГАР-АГАРУ

Т. В. Селіванова^{1*}, В. Г. Столяренко¹, А. О. Ючинська²,
О. М. Білецька³

¹ — *Криворізький державний педагогічний університет,
м. Кривий Ріг, Україна*

² — *Криворізький центральний міський ліцей, м. Кривий Ріг,
Україна*

³ — *Криворізька гімназія № 118, м. Кривий Ріг, Україна*

Анотація. Широкий діапазон властивостей поряд з економічною доступністю зробили вироби з полімерних матеріалів невід'ємною частиною всіх сфер нашого життя. Стрімкі темпи зростання виробництва штучних і синтетичних полімерів та негравіальний час «корисного життя» для суттєвої їх частини поставили людство перед серйозною проблемою накопичення пластикових відходів і їх негативного впливу на навколишнє середовище, особливо на живу природу. Одним зі шляхів вирішення цієї проблеми є заміна шкідливих пластиків у виробач масового вжитку (пакетика, плівки для пакування та ін.) на такі, що володіють схожими властивостями, однак є нешкідливими для навколишнього середовища, а саме — здатні розкладатися за значно менший час і не утворювати за таких обставин шкідливих речовин. У статті проведено аналіз нормативних та наукових матеріалів із теми синтезу, властивостей і використання біодеградабельних плівок; наведено результати дослідження процесів плівкоутворення в системі: агар-агар — гліцерил — сік рослини *Euphorbia*; запропоновано методики синтезу трьох видів плівок різного складу. Для всіх отриманих плівок був встановлений набір властивостей: міцність на розрив, відносне подовження, проникність для вологи, розчинність у нейтральних, кислих і лужних розчинах, — та наведена їх порівняльна характеристика. Показана перспективність подальших досліджень плівок такого складу для їх практичного використання.

Ключові слова: пластик, біодеградабельні плівки, біопластик, агар-агар, біорозкладні полімери.

Вступ. Матеріали на основі штучних і синтетичних полімерів масово ввійшли в наше життя відносно недавно — з першої половини минулого століття, однак їх практичне значення, пов'язане з можливістю отримання надзвичайно різноманітних наборів властивостей і характеристик для матеріалів, змінюючи розміри макромолекул та їх хімічний склад, зробили цей напрям виробництва

*Corresponding author. E-mail addresses: st_viki@ukr.net

багатотоннажним із тенденцію до стрімкого зростання об'ємів виробництва. Так, на кінець 2018 року загальна кількість світового виробництва пластику сягнула 359 мільйонів тон, у 2021 — 390 мільйонів тон, і за розрахунками вчених з такою швидкістю зростання виробництва ця кількість подвоється вдвічі за наступні 20 років [6].

За оцінками науковців, понад 50 % пластикового сміття потрапляє на звалище, а 19 % відходів спалюється. Лише близько 9 % пластикових відходів переробляється, решта 22 % неправильно використаних пластикових відходів потрапляють у наземне та водне середовище. І навіть ті незначні кількості пластику, які справді збирають для рециклізації, зазнають промислового перероблення та все одно негативно впливають на здоров'я людей і довкілля [8].

Жахаючі кількості пластикового сміття та негативний вплив пластику і продуктів його розкладання на всю живу природу, зокрема і здоров'я людини, обумовлюють наполегливі спроби людства знайти шляхи вирішення цієї проблеми на науковому, політичному та громадському рівнях.

В Україні, яка підтримує прагнення європейських країн до скорочення негативного впливу пластику на навколишнє середовище, прийнятий і функціонує закон №2051-1 «Про обмеження обігу пластикових пакетів на території України», яким з 1 січня 2022 року в Україні було заборонено розповсюдження оксорозкладних (оксобіорозкладних) пакетів. Із березня 2022 року магазини, супермаркети, аптеки та кафе перестали пропонувати відвідувачам тонкі пакети товщиною стінки до 50 мкм. Як виняток, в обігу залишилися біорозкладні та надтонкі пакети як первинна упаковка для риби, м'яса, сипучих, льоду — до 2023 року, із пошуком більш екологічної альтернативи для них із часом [10].

Враховуючи велику потребу в пакувальних плівках як на побутовому, так і на виробничому рівнях, дослідження, спрямовані на пошуки ефективної заміни поліетиленовим тонким і надтонким плівкам із групи біодеградабельних матеріалів є вельми важливим науковим напрямом сьогодні і вже має певні досягнення. Віднині використовується ряд біорозкладних плівок на основі:

- вичопної невідновлюваної сировини (нафти та газу), наприклад, полібутилен адипат терефталат (PBAT), полібутиленсукцинат (PBS), полікапролактон (PCL), життєвий цикл яких значно коротший за поліетиленові плівки, вони розкладаються приблизно за 6 місяців;

- природної відновлюваної сировини. В основному це крохмаль (TPS), полігідроксикарбонати (PHA) та полілактид (PLA), сировиною для останнього також є крохмаль. Основним джерелом крохмалю є кукурудза, картопля, пшениця та рис, більшість з цих сировинних ресурсів в достатній кількості вирощується в Україні. Термін розкладання їх складає приблизно від 1 до 6 місяців.

Однак, тільки біопластик рослинного походження з крохмалю, пшениці, очерету й інших видів природної сировини, розкладається з утворенням нешкідливих для навколишнього середовища продуктів. Інші біопластики залишаються небезпечними для природи. Наприклад, полілактиду потрібна підвищена температура та вологість для розкладання, оксорозкладні пластики розкладаються тільки на 15 %, але саме його найбільше пропонують у магазинах як біорозкладні пакети [9].

Мета роботи — пошук методів отримання плівок із природної відновлюваної сировини, які б розширили асортимент нешкідливого пластику, і дослідження їх властивостей.

Матеріали та методи. Проаналізувавши сировинну базу для синтезу біодеградабельних плівок, було обрано як основу відновлювальну рослинну сировину морського походження. Морські водорості є корисним, стійким джерелом біопластику, оскільки організмам для росту не потрібна прісна вода, добрива чи орні землі. Крім того, ці організми функціонують як поглинач вуглецю, завдяки чому виробництво біопластику з морських водоростей є вуглецево-нейтральним процесом.

Ряд досліджень продемонстрували використання морських водоростей для виробництва достатньо широкого спектру біополімерів і біопластику [2–5, 9]. Хімічною основою таких біопластиків із водоростей є каррагінан, агар, альгінат, крохмаль, білки водоростей і целюлоза. Ці продукти використовуються у виробництві упаковки, тонких плівок і покриттів, і за механічними характеристиками інколи не поступаються комерційним пакувальним матеріалам, таким як поліпропілен чи полістирол [2]. Однак, на відміну від них пакування з екстрактів морських водоростей швидко розкладається в ґрунті з утворенням корисних, поживних речовин для тварин і рослин.

Основою складу біодеградабельної плівки був обраний агар. Агар-агар — це полісахаридний комплекс, який містить у своєму складі агарозу й агаропектин. Агароза — суміш лінійних полісахаридів

D-галактози й агаробіози (рис. 1). Агаропектин є сумішшю різнорідних менших молекул D-галактози та L-галактози, модифікованих, із кислотними бічними групами, як-от сульфат і піруват [11].

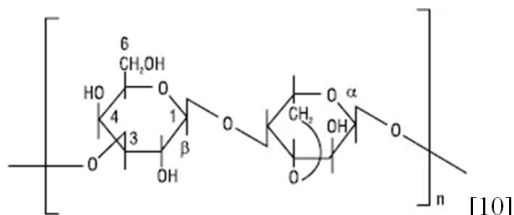


Рисунок 1. Ланка агарози

Figure 1. The repeating unit of an agarose

Для приготування розчинів полімерів було взято харчовий агар-агар. Пластифікаторами виступали: гліцерол $C_3H_8O_3$ медичний марки «о.с.ч.», сік молочайних кімнатних рослин роду *Euphorbia* (L., 1789), а саме Молочай біложилковий (*Euphorbia leuconeura*) [1] Усі представники цього роду, виробляють білий латекс, який містить низку вторинних метаболітів. В якості розчинника використовували дистильовану воду, в якості закріплювача — розчин оцтової кислоти 9%. Приготування маточних розчинів проводили на пісочній електричній бані. Плівки формували та висушували на керамічних глянцевих плитках.

Далі наведені методики синтезу плівок з таким кількісним співвідношенням складових, що відповідає утворенню плівок з найкращими характеристиками для кожного якісного складу.

Методика синтезу класичної плівки на агар-агарі та гліцеролі: 2 гр агар-агару заливали 50 мл теплої води і доводили до кипіння при інтенсивному перемішуванні, продовжували нагрівати до утворення однорідного розчину. Після цього додавали 2 мл гліцеролу $C_3H_8O_3$ і 2 мл розчину 9% оцтової кислоти. Інтенсивно перемішували реакційну суміш, нагріваючи на пісочній бані впродовж 1 хвилини. Після чого отриману однорідну масу виливали на керамічну пластинку і рівномірно розподіляли на поверхні скляною пластиною формуючи плівку. Залишали висихати за кімнатної температури. Плівка знімалася з поверхні плитки після повного висихання (≈ 48 годин).

Методика синтезу модифікованої соком молочайних рослин плівки: гіпотеза полягала у використанні як пластифікатору соку молочайних рослин, який мав надати корисних властивостей класичній плівці.

Методика синтезу модифікованої плівки агар-агар — гліцерол — сік Euphorbia leuconeura: 2 г агар-агару заливали 50 мл теплої води та доводили до кипіння за інтенсивного перемішування, продовжували нагрівати до утворення однорідного розчину. Після цього додавали 6 крапель свіжого соку рослини Молочай біложилковий, що відповідає 0,0384 г, 2 мл гліцеролу $C_3H_8O_3$ і 2 мл розчину 9% оцтової кислоти. Добре перемішували отриману масу, нагріваючи на пісочній бані впродовж 1 хвилини. Плівка знімалася з поверхні плиточки після повного висихання (≈ 30 годин).

Методика синтезу модифікованої плівки агар-агар — сік Euphorbia leuconeura: 2 г агар-агару заливали 50 мл теплої води та доводили до кипіння за інтенсивного перемішування до досягнення однорідного розчину. Після цього додавали 6 крапель свіжого соку рослини Молочай біложилковий, що відповідає 0,0384 г і 2 мл розчину 9% оцтової кислоти. Ретельно перемішували суміш, нагріваючи на пісочній бані впродовж 1 хвилини.

Отримані розчини виливали на керамічні пластинки та рівномірно розподіляли поверхнею скляною пластиною, формуючи плівки. Залишали висихати за кімнатної температури. Плівка знімалася з поверхні плиточки після повного висихання (≈ 24 годин).

Результати. Отримані за вказаними методиками плівки досліджували на міцність на розрив, відносно подовження, проникність для вологи та розчинність у розведених розчинах кислот і лугів

Для визначення міцності плівок було використано метод розтягування з підвішуванням ваги, причепленої до плівки. Для цього вирізали з висушених плівок квадрати розміром 3 см \times 3 см і затискували з двох боків. За один із затискачів підвішували плівку на лабораторному штативі, до іншого затискача на крючках підвішували ваги та фіксували значення, за якого відбувався розрив плівки.

Відносне подовження розраховували за формулою:

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0},$$

де ε — відносне подовження тіла (%); ΔL — абсолютне подовження тіла (м); L_0 — початкова довжина тіла (м) (табл. 1).

Вологопроникність отриманих плівок перевіряли наступним чином: бюкси діаметром 5 см, попередньо висушені до постійної маси, наповнювали 40 мл дистильованої води. Після чого на них закріплювали зразки плівок (попередньо зважені) за допомогою

тонкого шару клею ПВА. Після витримки ≈ 10 хв, за кімнатної температури для висихання клею, бюкси зважували знову. Герметично вкриті плівками бюкси з водою зберігали за кімнатної температури впродовж 7 днів. Після чого проводили фінальні зважування. Втрата рідини наведена в таблиці 1.

Таблиця 1. **Характеристики плівок на основі агар-агару**
Table 1. **Properties of films based on agar**

Характеристики	Площа плівки, см ²	Міцність на розрив, г	Відносне подовження, %	Проникність для вологи, %
Склад плівки				
Агар-агар — гліцерол	9	150	16	68
Агар-агар — гліцерол—сік <i>Euphorbia leuconeura</i>	9	250	14	61
Агар-агар — сік <i>Euphorbia leuconeura</i>	9	370	6	50

Визначення розчинності отриманих плівок проводили в дистильованій воді різної температури, розчині 1,6% хлоридної кислоти, 0,05 молярному розчині калій гідроксиду.

Наважки плівок вносилися в колби з реагентами і струшувалися на лабораторному шейкері впродовж 40 хв при інтенсивності струшування 450 оборотів. Розчини відфільтрували через фільтри з встановленою масою, фільтри з залишком плівок висушувалися в сушильній шафі при температурі 120–150°C, і, після охолодження до кімнатної температури в екзикаторі, зважували. Отримані результати представлені в таблиці 2.

Таблиця 2. **Розчинність плівок на основі агар-агару**
Table 2. **Solubility of films based on agar**

Склад плівки	Відносна втрата маси, %			
	Вода T=20°C	Вода T=60°C	HCl 1,6%	0,05M KOH
Агар-агар — гліцерол	6,6	8,7	98,5	84,1
Агар-ага — гліцерол—сік <i>Euphorbia leuconeura</i>	47,6	48,2	80,9	58,9
Агар-агар — сік <i>Euphorbia leuconeura</i>	17,8	18,6	54,1	28,4

Обговорення. Властивості плівок на основі агар-агару з пластифікаторами трьох видів: 1) гліцерол, 2) суміш гліцеролу та соку *Euphorbia leuconeura*, 3) сік *Euphorbia leuconeura* мають суттєві відмінності. Так, присутність у складі плівок соку молочайних рослин як пластифікатору вплинуло на час висихання плівок, скоротивши його майже вдвічі: час повного висихання плівок із пластифікатором гліцеролом — 48 годин, із пластифікатором соком *Euphorbia leuconeura* — 24 години.

Плівки з соком молочайних рослин мали більшу міцність і меншу еластичність, порівнюючи з плівками з гліцеролом. Найменшу розчинність у воді показали плівки з гліцеролом у складі, однак зміна рН розчину з нейтрального показника на лужний чи кислий обумовлює майже повне розчинення цього виду плівок. Наявність у складі плівки соку молочаю надає їй збільшення стійкості до кислих і лужних розчинів.

Висновки. Розроблена методика синтезу біодеградабельних плівок на основі агар-агару та молочайних рослин. Проведена порівняльна характеристика властивостей модифікованих плівок (пластифікатор — *Euphorbia leuconeura*) із класичними плівками (пластифікатор — гліцерол) за критеріями: міцність, еластичність, водонепроникність, розчинність у нейтральних, кислих і лужних розчинах. Отримані результати досліджень показали, що біодеградабельні плівки на основі агар-агару та молочайних рослин мають гарні показники міцності, еластичності, стійкі до помірної вологості, що поряд із природнім складом і достатньо простим методом отримання робить їх перспективним матеріалом для використання в косметології, медицині, як пакувальний матеріал. Цей напрям потребує подальших досліджень.

Reference

1. Deenen, N., & Gronover, C.S. (2011) A latex lectin from *Euphorbia trigona* is a potent inhibitor of fungal growth. *Biologia Plantarum*, 55 (2), 335–339. doi: 10.1007/s10535-011-0049-z
2. Hernández, V., Ibarra, D., Triana, J. F., Martínez-Soto, B., Faúndez, M., Vasco, D. A., ... Garmulewicz, A. (2022) Agar Biopolymer Films for Biodegradable Packaging: A Reference Dataset for Exploring the Limits of Mechanical Performance. *Materials*, 15, 3954. doi: 10.3390/ma15113954

3. Khairunnisa, S., Junianto, J., Zahidah, Z., & Rostini, I. (2018). The effect of glycerol concentration as a plasticizer on edible films made from alginate towards its physical characteristic. *World Sci. News*, 112, 130–141. Retrieved from <http://www.worldscientificnews.com/wp-content/uploads/2018/09/WSN-112-2018-130-141-2.pdf>
4. Martínez-Sanz, M., Gómez-Mascaraque, L. G., Ballester, Ana R. A., Martínez-Abad, Andre Brodtkorb, Amparo López-Rubio. Production of unpurified agar-based extracts from red seaweed *Gelidium sesquipedale* by means of simplified extraction protocols. *Algal Research*, V. 38. March 2019, 101420
5. Patel, J., Soni, D., Raol, G., Surati, V., Gopani, Y., & Bhavsar, N. (2019) Agar-Agar bioplastic synthesis and its characterization. *Journal of Emerging Technologies and Innovative Research (JETIR)*, 6(3), 338–344. Retrieved from <https://www.jetir.org/papers/JETIR1903D56.pdf>
6. Thakur, S., Mathur, S., Patel, S., & Paital, B. (2022) Microplastic Accumulation and Degradation in Environment via Biotechnological Approaches. *Water*, 14(24), 4053. doi: 10.3390/w14244053
7. Vieira, M.G.A., Silva, M.A., Santos, L.O., & Bepp, M.M. (2011) Natural-based plasticizers and biopolymer films. *European Polymer Journal*, 47(3), 254-263. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2010.12.011
8. Азулей, Д., Вілла, П., Арельяно, І., Гордон, М., Мун, Д., Міллер, К., Томпсон, К., & Кістлер, А. (2019). Пластик і здоров'я: Прихована ціна пластику (звіт). Доступ через https://zerowaste.org.ua/wp-content/uploads/2021/09/zvit_pryhovana-czina-plastyku.pdf
9. Бердник, З. (2021.06.14). Українцям назвали 3 види біорозкладних пакетів, які справді дружні до природи. Доступ через <https://ecopolitic.com.ua/ua/news/ukraincyam-nazvali-3-vidi-biorozkladnih-paketiv-yaki-spravdi-druzni-do-prirodi/>
10. Верховна Рада України. (2021). *Закон № 2051-1: Про обмеження обігу пластикових пакетів на території України* (№ 31, ст.252) Відомості Верховної Ради України. <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/1489-20#Text>
11. Ільїна, Т.В., & Рибачук, В.Д. (2000). Агар. В.П. Черних (ред.), *Фармацевтична енциклопедія*. Доступ через <https://www.pharmacencyclopedia.com.ua/article/2624/agar>

SYNTHESIS AND CHARACTERISTICS OF BIODEGRADABLE FILMS BASED ON AGAR

T. V. Selivanova¹, V. G. Stoliarenko¹, A. O. Uchinska², O. M. Biletska³

¹ – *Kryvyi Rih State Pedagogical University, m. Kryvyi Rih, Ukraine*

² – *Kryvyi Rih Central City Lyceum, Kryvyi Rih, Ukraine*

³ – *Kryvyi Rih gymnasium № 118, Kryvyi Rih, Ukraine*

Abstract. A wide range of properties, along with economic availability, have made products made of polymer materials an integral part of all areas of our life. The rapid growth rate of the production of artificial and synthetic polymers and the short “useful life” time for a significant part of them have put humanity in front of a serious problem of the accumulation of plastic waste and its negative impact on the environment, especially on living nature. Banning the use of thin and ultra-thin films slows down the rate of plastic pollution, but does not solve the problem as a whole. In addition, in some cases there is no acceptable alternative to replace their use. Therefore, one of the ways to solve this problem is to replace harmful plastics in mass-use products (bags, packaging films, etc.) with those that have similar properties, but are harmless to the environment, namely, capable of decomposing in a much shorter time and not to form harmful substances. Today, several types of biodegradable plastics are widely used, but not all of them are completely safe for the environment, so the search for safe plastic has not lost its relevance. The article analyzes normative and scientific materials on the topic of synthesis, properties and use of biodegradable films, gives the results of the study of film formation processes in the system: agar-agar – glycerol – sap of plants of the Euphorbia family, and proposed methods of synthesis of three types of films of different composition. A set of properties was established for all obtained films: tensile strength, relative elongation, permeability to moisture, solubility in neutral, acidic and alkaline solutions, and their comparative characteristics were given. The perspective of further studies of films of this composition for their practical use is shown.

Keywords: plastic, biodegradable films, bioplastic, agar-agar, biodegradable polymers