

ХІМІЧНИЙ СКЛАД СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОГО БІОПЛАСТИКУ ТА ПОТЕНЦІЙНІ ЕКОЛОГІЧНІ РИЗИКИ ЙОГО РОЗКЛАДУ В НАВКОЛИШНЬОМУ СЕРЕДОВИЩІ

Н. М. Сахно

здобувачка вищої освіти першого (бакалаврського) рівня, 2 курс,
спеціальність «Біотехнології та біоінженерія»,
навчально-науковий інститут будівництва та архітектури

Науковий керівник – д.б.н., професор О. О. Бедункова

*Національний університет водного господарства та природокористування,
м. Рівне, Україна*

У зв'язку з екологічними викликами та необхідністю відмови від нафтохімічних матеріалів, біопластики стають об'єктом інтенсивних досліджень. У статті проаналізовано новітні підходи до створення супрамолекулярних полімерів на основі біомаси, зокрема на базі хітозану, целюлозних нанофібрил та полімерів на основі полівінілового спирту. Розглянуто переваги, недоліки та екологічні ризики, пов'язані з біодеградацією таких матеріалів у природному середовищі.

Ключові слова: супрамолекулярна хімія, хітозан, целюлоза, біорозкладання, екологічні ризики.

Due to environmental challenges and the need to abandon petrochemical materials, bioplastics are becoming the subject of intensive research. The article analyses the latest approaches to creating supramolecular polymers based on biomass, particularly chitosan, cellulose nanofibrils, and polymers based on polyvinyl alcohol. The advantages, disadvantages and environmental risks associated with the biodegradation of such materials in the natural environment are considered.

Keywords: supramolecular chemistry, chitosan, cellulose, biodegradation, environmental risks.

Підраховано, що понад 60% загального світового виробництва твердих пластикових відходів викидається на звалища після їх початкового використання [1]. Бісфенол А, поліфторовані сполуки, фталати, триоксид сурми та бромовані антипірени – це лише деякі з небезпечних речовин, які можуть витікати з пластику та потрапляти в ґрунт і водойми, що загрожує водним організмам, здоров'ю людей і навколишньому середовищу [2]. Окрім шкоди екосистемам під час викиду в навколишнє середовище, майже 400 мільйонів тонн пластикових відходів, які щорічно створюються, впливають також і на зміну клімату, оскільки CO₂ вивільняється під час спалювання пластикових відходів [3]. Поширення пластикових відходів у навколишньому середовищі та вичерпність невідновлюваних ресурсів актуалізували потребу у створенні біорозкладаних полімерів.

Пластик вважається біологічно розкладаним, якщо він може бути перетворений мікроорганізмами на біомасу, воду, мінеральні солі та метан (CH₄) або вуглекислий газ (CO₂). Аналіз наукових публікацій доводить, що на сучасному шляху до створення таких адаптивних, екологічних матеріалів, особливу увагу привертають супрамолекулярні системи, які поєднують гнучкість функціонального дизайну з екологічною безпечністю [4]. Унікальні можливості для розробки біопластиків нового покоління, які є біорозкладаними, механічно міцними, витривалими до зовнішніх умов (волога, УФ, pH) відкриває супрамолекулярна хімія. Як науковий напрямок супрамолекулярна хімія вивчає організацію та взаємодію окремих молекул, які утворюють більші функціональні структури не за рахунок ковалентних

зв'язків, а за допомогою слабких, селективних нековалентних взаємодій. Сюди належать: водневі зв'язки, ван-дер-ваальсові сили, π - π стекінг, катіон- π взаємодії, електростатичні сили, метал-лігандна координація [5].

Такі матеріали як супрамолекулярні гелі та полімери мають властивість самовідновлення та розчинення у воді без утворення мікропластику. Супрамолекулярні гібриди на основі метал-органічних каркасів надають виробам із них додаткових функцій: гнучкості завдяки катіон- π та водневим зв'язкам; антибактеріальності за рахунок електростатичних взаємодій; стійкості до вологи через гідрофобні ефекти; УФ-захисту, адгезії, електропровідності тощо [6]. Водночас органічні молекули утворюють структуровані мережі. Ці взаємодії дозволяють молекулам самоорганізовуватись у складні архітектури, що нагадують біологічні системи (подібно до структури ДНК або ферментів) [7]. Біополімери, зокрема хітозан, целюлоза, білки, лігнін та полівініловий спирт (ПВС), активно досліджуються як основа для створення біопластиків, які мають антибактеріальні, антиоксидантні та захисні властивості, а також низьку вартість і доступність, що забезпечує м'яке виробництво і відтворюваність матеріалів [8]. Це особливо актуально для упаковки, біомедичних матеріалів та гнучкої електроніки.

Метою нашої роботи було проведення аналізу хімічного складу супрамолекулярного біопластику для виявлення потенційних екологічних ризиків його розкладу в навколишньому середовищі.

Хітозан – природний біополімер, лінійний полісахарид, що складається з одиниць N-ацетил-D-глюкозаміну та D-глюкозаміну, з'єднаних через глікозидні зв'язки. Отримують хітозан з деяких грибів, панцирів ракоподібних, таких як краби та креветки, які містять від 20% до 30% хітину. Хітозан має аміно- та гідроксильні групи, що сприяють ковалентному зв'язку через естерифікацію, та відновне амінування. Хітозан має суттєві властивості, такі як мукоадгезія, антибактеріальна активність і характеристики, що підвищують проникність. Завдяки полікатіонним характеристикам хітозан може утворювати комплекси з різноманітними протилежно зарядженими полімерами. Завдяки великій кількості аміногруп хітозан має хорошу здатність зв'язуватися з декількома видами ферментів, такими як амілоглюкозидаза, лізоцим і целюлаза [9]. Як біоматеріал, хітозан демонструє чудові характеристики, включаючи здатність до біологічного розкладання, біосумісність, антибактеріальну активність і низьку імуногенність, а також гігроскопічність і зволожуючі властивості. Матеріали на основі хітозану демонструють багатообіцяюче застосування в різноманітних галузях, як-от очищення води, харчова промисловість, фармацевтична/біомедицина, текстиль і сільське господарство. Сам по собі хітозан не є токсичною речовиною, однак різні технології модифікації хітозану, що надають перспективні можливості для його реалізації, лишаються недостатньо вивчені відносно впливу на навколишнє середовище. Основні стратегії функціональності хітозану включають фізичні, хімічні та біологічні модифікації, що лишає запитання про токсичність цих сполук для живих організмів, які населяють екосистеми, в яких здатні опинитись залишки продукції, виготовленої на основі хітозану [8].

Целюлозні нанофібрили (ЦНФ) – це елементарні фібрили целюлози (діаметром 20–25 нм), утворені в результаті її самозбірки. У цілому, поверхня целюлози є хімічно активною завдяки наявності відкритих гідроксильних груп, які є основою характерної міцності та низької щільності целюлози. У елементарному масштабі целюлоза синтезується кінцевими комплексами, що складаються з гексагонально розташованих «розеток» ферментів целюлозосинтази, які екструдують один целюлозний ланцюг кожен. Ці ланцюги самозбираються в елементарні фібрили, приблизно 3–5 нм завширшки, і утворюються упаковкою 18, 24, або 36 окремих целюлозних ланцюгів. Невпорядковані зони утворюються як менші геміцелюлози, і полісахариди заплутуються між цими окремими целюлозними ланцюгами під час самоскладання, оскільки целюлозний полімер набагато більший за ці

полісахариди. Подальша самозбірка цих елементарних фібрил утворює ЦНФ [10]. Целюлозні нанофібрили забезпечують хорошу міцність і прозорість біопластику. Їх супрамолекулярне зшивання з поліамідами та лігносульфонатами підвищує УФ-захист, водостійкість і антибактеріальні властивості матеріалу. Біопластики на основі целюлози зазвичай є гідрофільними, темнішими за кольором/непрозорістю та загалом монофункціональними.

Полівініловий спирт (ПВС) – напівкристалічний полімер із високим потенціалом до біодеградації. Його модифікація сирінгальдегідом, похідним лігніну, дозволяє отримати пластик із високою міцністю та контролем гідрофобності. Плівки на основі ПВС можуть демонструвати розтяг до 900% у м'якому стані та витримувати навантаження до 18 кг у твердому стані. Найбільш часто ПВС використовують у модифікаціях із крохмалем для покращення водостійкості, механічної міцності і термічних властивостей біопластику, тобто усунення високої гідрофільності полісахаридного ланцюга крохмалю. Тим не менш, змішані ПВС/крохмальні біопластики також стикаються з проблемами, пов'язаними з крихкістю та обмеженою водостійкістю. Для пом'якшення крихкості часто вводять пластифікатори, що призводить до проблем безпеки, пов'язаних з міграцією пластифікатора, таким чином обмежуючи застосування ПВС/крохмального біопластику [11].

Білки (наприклад, соєві або злакові) та лігнін (природний полімер рослинного походження) використовуються як основні компоненти для створення біопластиків, які можуть бути розкладними в навколишньому середовищі. Білки забезпечують пластикам еластичність, міцність і здатність до полімеризації, що дозволяє створювати пластики, які легко формуються та мають хороші механічні властивості. Лігнін, з іншого боку, надає матеріалу жорсткість і міцність, покращує термостабільність та водостійкість, а також знижує собівартість виготовлення через використання відходів лісового господарства. У процесі виготовлення біопластиків ці компоненти можуть комбінуватися разом з іншими природними матеріалами (наприклад, крохмалем або целюлозою). Однак, структурні властивості лігніну все ще призводять до технічних обмежень при безпосередньому використанні в синтезі з іншими хімічними речовинами, що збільшує потребу в його структурній модифікації, а отже, і у більшій кількості затраченої енергії. Білки допомагають створити еластичні та гнучкі матеріали, тоді як лігнін забезпечує їх міцність і стійкість до механічних пошкоджень. Ці біопластики можуть бути використані для виробництва упаковок, одноразових виробів, медичних матеріалів та навіть покриттів для продуктів харчування. Вони є біорозкладними, що робить їх екологічно безпечними порівняно з традиційними пластиковими матеріалами, які розкладаються десятки років. Однак, максимальна частка наповнення біопластику лігніном або білком для забезпечення біологічного розкладу, водночас призводить до зниження механічної міцності матеріалу, що вимагає введення додаткових хімічних речовин, які опинившись у природі можуть мати небезпеку впливу на екосистеми. Хоча біопластики з білків і лігніну мають біорозкладні властивості, вони не завжди розкладаються так швидко, як очікується, залежно від умов навколишнього середовища. Наприклад, якщо вони потрапляють у середовище з низьким рівнем кисню (наприклад, на сміттєзвалищах), процес біорозкладу може бути сповільнений, що все одно може призвести до накопичення відходів [4; 12].

У цілому, особливість супрамолекулярного біопластику полягає в хімічній структурі його іонних мономерів, які можуть повністю метаболізуватися бактеріями, забезпечуючи повну біорозкладаність у навколишньому середовищі. Оскільки компоненти супрамолекулярного біопластику можуть вибірково взаємодіяти зі створенням стабільних, але зворотних зв'язків, вони легко руйнуються в природі без потреби в агресивних хімічних умовах. Однак, процес виготовлення всіх видів біопластиків потребує значних енергетичних затрат, особливо під час обробки і термопластичної обробки матеріалів. Також, у процесі виробництва біопластиків можуть використовуватись різні хімічні добавки та пластифікатори, які можуть бути токсичними для навколишнього середовища при розкладі

матеріалів. Також залишається ризик: накопичення продуктів часткового розкладу; впливу на мікробіом ґрунту та води; утворення розчинних фрагментів з біоцидними властивостями (наприклад, похідні гуанідинію); зниження прозорості або механічних властивостей під дією УФ чи вологи [5–10].

Таким чином, проведений аналіз проблеми дозволив виявити основні екологічні загрози, пов'язані з використанням супрамолекулярних біопластиків (таблиця).

Таблиця

Потенційні екологічні ризики супрамолекулярного біопластику

Екологічні ризики	Опис
Накопичення продуктів часткового розкладу	Продукти неповного розкладу можуть накопичуватися в навколишньому середовищі, що призводить до забруднення
Вплив на мікробіом ґрунту та води	Розклад біопластиків може вплинути на мікробіологічні процеси в ґрунті та водних екосистемах, змінюючи їх баланс
Токсичність розкладу	При розкладі біопластиків можуть утворюватися токсичні або біоцидні фрагменти, наприклад, похідні гуанідинію
Зниження прозорості чи механічних властивостей	Під впливом ультрафіолетового (УФ) випромінювання чи вологи може знижуватися прозорість або механічні властивості біопластиків
Використання хімічних добавок і пластифікаторів	Деякі хімічні добавки, пластифікатори, які використовуються при виготовленні біопластиків, можуть бути токсичними для навколишнього середовища під час розкладу
Енергетичні витрати на виробництво	Виробництво біопластиків потребує значних енергетичних затрат, особливо при термопластичній обробці, що може підвищити викиди CO ₂
Затримка біорозкладу в середовищі з низьким киснем	Біорозклад може сповільнюватися у середовищах з низьким рівнем кисню, таких як сміттєзвалища, що призводить до накопичення матеріалів

Висновки. Розробка супрамолекулярних біопластиків на основі природних полімерів є перспективним напрямом для заміни традиційних пластмас. Однак перед впровадженням таких матеріалів у промисловість необхідні додаткові дослідження з біодеградації, оцінки токсичності продуктів розпаду та впливу на довкілля. Важливою є також розробка стандартів для контролю життєвого циклу біопластиків.

1. Kunwar B., et al. Plastics to fuel: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016. Vol. 54. P. 421–428. URL: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.015>
2. Okunola A., et al. Public and Environmental Health Effects of Plastic Wastes Disposal: A Review. *Journal of Toxicology and Risk Assessment*. 2019. Vol. 5, №. 2. URL: <https://doi.org/10.23937/2572-4061.1510021>
3. Vollmer I., et al. Beyond Mechanical Recycling: Giving New Life to Plastic Waste. *Angewandte Chemie International Edition*. 2020. Vol. 59, № 36. P. 15402–15423. URL: <https://doi.org/10.1002/anie.201915651>
4. Sheehan F., et al. Peptide-Based Supramolecular Systems Chemistry. *Chemical Reviews*. 2021. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00089>
5. Kubik S. Applying supramolecular systems. *Supramolecular Chemistry*. 2024. P. 575–604. URL: <https://doi.org/10.1515/9783111315171-012>
6. Li C., et al. Supramolecular-covalent hybrid polymers for light-activated mechanical actuation. *Nature Materials*. 2020. Vol. 19, № 8. P. 900–909. URL: <https://doi.org/10.1038/s41563-020-0707-7>
7. Redshaw C. Utilizing the metal coordination and supramolecular chemistry of macrocycles to tackle medicinal issues. *Coordination Chemistry Reviews*. 2025. Vol. 523. P. 216147. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2024.216147>
8. Wang J., Zhuang S. Chitosan-based materials: Preparation, modification and application. *Journal of Cleaner Production*. 2022. P. 131825. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131825>
9. Qu B., Luo Y. Chitosan-based hydrogel beads: Preparations, modifications and applications in food and agriculture sectors – A review. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2020. Vol. 152. P. 437–448. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.02.240>
10. Li M., et al. Green, recyclable, mechanically robust, wet-adhesive and ionically conductive cellulose-based bioplastics enabled by supramolecular covalent hydrophobic eutectic networks. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2024. Vol. 258. P. 128795. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.128795>
11. Yu J., et al. Double-crosslinked polyvinyl alcohol/starch bioplastic with superior water-resistance and flame retardancy. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2024. P. 136139. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.136139>
12. Anuar S. T., Albar N. A. Green Production of Bioplastics From Biomass. *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*. 2024. URL: <https://doi.org/10.1016/b978-0-443-15742-4.00026-0>