



# Биоразлагаемые полимеры

Доктор химических наук  
**В.А.Фомин**,  
доктор химических наук  
**В.В.Гузев**,  
ФГУП «НИИ полимеров»,  
Дзержинск

*Мы не просто уничтожаем мусор и не создаем мерзких свалок на дне океанов. Мы превращаем мусор в свежий воздух и солнечный свет.*

А.и Б.Стругацкие. Полдень, XXII век

Уже лет тридцать полимеры лидируют среди упаковочных материалов. Объемы пластика, которые идут на это полезное дело, огромны: из 130 млн.т/год всех выпускаемых полимеров чуть меньше половины (41%) используется в производстве упаковки, и причем половина этого количества (47%) становится упаковкой пищевых продуктов. Это и понятно: полимеры удобны, безопасны, дешевы, а значит, их производство будет расти и дальше.

Все бы хорошо с полимерами, но, в отличие от стекла (которое используют повторно) и бумаги (которая разлагается в естественных условиях), упаковка из синтетических материалов практически вечна. А поскольку именно она составляет 40% бытового мусора, вопрос «что делать с полимерной упаковкой» становится глобальной экологической проблемой. Можно не пре-



Художник Н. Крашин



разумевают сжигание и переработку. Сжигание пластмасс экологическую ситуацию не то что не улучшает, а, скорее, наоборот.

Переработка отчасти решает проблему, но требует дополнительных затрат. Приходится отбирать из общей массы мусора упаковки, разделять их по видам пластиков, мыть, сушить, измельчать и только потом перерабатывать. Однако это пока единственный более или менее «экологичный» способ. Чтобы стимулировать повторное использование пластмассы, многие страны принимают законодательные нормы, обязывающие собирать и перерабатывать пластиковую тару и упаковку. Так, в большинстве стран Европы пластмассовая упаковка на 15% должна состоять из вторичного сырья, а в Германии — уже на 50% (в ближайшее время эта цифра увеличится до 60%). Впрочем, многие специалисты считают, что это технически невозможно. Максимум — 25%, и то лишь для транспортных и непищевых упаковок. Естественно, упаковка с применением вторичного сырья гораздо дороже, да и качество полимера в ней ниже. К тому же многим потребителям не нравится упаковка из вторично переработанного полимера, практически из помойки.

И наконец, главное. Даже если допустить, что значительную часть упаковки будут использовать вторично, то сколько раз ее можно перерабатывать, пока она окончательно не потеряет потребительские свойства? Очевидно, все равно наступает момент, когда пластик надо захоранивать или сжигать, а дальше — см. начало статьи.

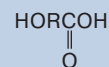
Ученые считают, что единственный способ решить проблему полимерного мусора — создать производство полимеров, способных разлагаться в природе на безвредные компоненты. Подобные исследования ведутся по всему миру, но если обобщить все, что делается, то можно выделить три основных направления поисковых и прикладных работ: биоразлагаемые полимеры на основе полиэфиrow гидроксикарбоновых кислот; композитные материалы на основе природных полимеров; модификация уже существующих промышленных полимеров и придание им новых свойств.

увеличивая сказать, что именно от решения этого вопроса в большой степени будет зависеть экологическая ситуация в мире и судьба производства пластмасс в XXI веке. Если мы не найдем решения, то утонем в мусоре.

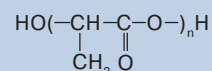
Сейчас есть два основных подхода: захоронение (то есть хранение на свалках) и утилизация. Первый из них в общем-то проблему не решает, а просто перекладывает сегодняшние заботы на плечи будущих поколений. С утилизацией тоже все непросто. Под ней под-

## Биоразлагаемые полиэфиры

Самое активное на сегодня направление — производство полимеров на основе гидроксикарбоновых кислот:



Эти исследования имеют довольно давнюю историю. Еще в 1925 году ученые обнаружили, что полигидроксимасляная кислота — очень хорошая питательная среда для хранения различных видов микроорганизмов. Они ее с удовольствием едят, оставляя «рожки да ножки» —  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Совершенно такие же свойства имеют полиэфиры других гидроксикарбоновых кислот: гликолевой, молочной, валериановой или капроновой:



Один из самых перспективных биodeградируемых пластиков для упаковки — продукт конденсации молочной кислоты полилактид.

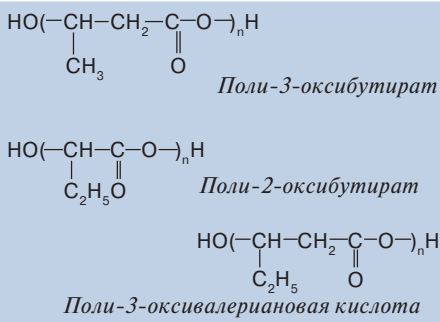
Дело в том, что и мономер лактидов и полимер полилактидов можно производить как синтетическим способом, так и ферментативным брожением декстрозы сахара, мальтозы, суслу зерна или картофеля. А это, как всем понятно, возобновляемое сырье.

Полилактид исключительно хорош с экологической точки зрения: в компосте он разлагается за один месяц, а также вполне переваривается микробами морской воды. Конечно, нужны еще потребительские свойства. Здесь тоже все в порядке, это прозрачный, бесцветный и термопластичный полимер. Последнее весьма существенно, поскольку означает, что его можно перерабатывать всеми способами, применяемыми сегодня для переработки полимеров. Из листов полилактида можно делать подносы, тарелки, получать пленку, волокно, упаковку для пищевых продуктов, имплантаты для нужд медицины. Если добавить пластификаторы, то полилактид становится похож на эластичный полиэтилен, поливинилхлорид или полипропилен. Естественно-

но, чем меньше мономерной молочной кислоты в составе полимера, тем больше срок службы полимера.

Несмотря на все очевидные достоинства полилактида, понятную и отлаженную технологию, до массового его внедрения еще далеко. Дело в том, что он получается довольно дорогой, и все усилия концернов направлены на то, чтобы удешевить биоразлагаемый продукт за счет новых высокопроизводительных технологических процессов. Активным совершенствованием технологии производства молочной кислоты занимается, например, американская фирма «Cargill Inc». Она производит полилактид, ферментируя декстрозу кукурузы, и сейчас эта линия может выдавать до 6 тыс. тонн полимера в год. В перспективе — расширение производства до 50–150 тыс. т/год и снижение стоимости полилактида с 250 до 2,2 дол./кг.

Голландцы (фирма «CSMN») уже сейчас готовы выпускать 34 тыс. т/год молочной кислоты с возможным увеличением мощности в два раза. Японцы также почти близки к цели. Технологи «Mitsui Toatsu» придумали, как получать полилактид в одну стадию, — тогда цена нового материала составит 4,95 дол./кг. К тому же свойства полимера лучше, чем у пластика, полученного в две стадии. На его основе уже разработаны две пленки — жесткая пленка, по свойствам сравнимая с полистиролом, и эластичная, похожая на полиэтилен:



Кроме полилактида, есть и другие перспективные полиэфиры (их называют ПОА – полиоксикалкоанаты). Например, ученые используют смеси поли-3-оксибутирата, поли-2-оксибутирата и поли-3-оксивалериановой кислоты.

Именно такого типа биоразлагаемые полимеры выпускает английская фирма «Zeneca Bioproducts PLC». В 1995 году она получила 75 тонн полимера Biopol по цене 6,2 дол./кг, что в 5–7 раз дороже полиэтилена, полипропилена, полистирола или поливинилхлорида, и в 1,5–2 раза дороже полиамида.

Конечно, пока цены на биоразлагаемые пластмассы не станут сопоста-

вимы с ценами на крупнотоннажные синтетические полимеры, о массовом использовании остается только мечтать. Лимитирующая стадия в удешевлении процесса — найти бактерии, которые работают более эффективно и производят больше полимера. Чаще всего в качестве исходного сырья (пищи для бактерий) используют сахар, органические кислоты, спирты. Сегодня считается удачей производство 50–60 кг полимера кубометром фермента в день. Ученые надеются, что удастся еще сократить затраты сырья, найти более эффективные штаммы и оптимизировать аппаратно-технологическое решение. Тогда можно рассчитывать, что стоимость продукта дойдет до 1,35 дол./кг и он станет конкурентоспособным.

Итак, полиэфиры на основе гидроксикарбоновых кислот имеют огромные потенциальные возможности и могут стать реальностью в самое ближайшее время. Особенно если будут приняты законодательные нормативы, ограничивающие применение неразлагаемых полимеров.

## Пластмассы с природными полимерами

Еще один возможный путь — это композиционные материалы на основе природных полимеров: крахмала, целлюлозы, хитозана или белков. Конечно, помимо разлагаемой основы, туда должны входить пластификаторы и различные добавки. Композиты бывают двойные и тройные: их состав зависит от того, какие потребительские свойства надо получить. Понятно, что для очковых оправ, рукояток инструментов, зубных щеток, детских подгузников и одноразовой посуды нужны разные композиции. Главное — найти правильное соотношение компонентов, которое сохраняло бы нужные свойства, имело приемлемую цену и разлагалось в окружающей среде. Как правило, предполагается, что даже такую биоупаковку будут не бросать на зеленую лужайку, а собирать и складывать в компост. Именно для таких условий приводится время разложения.

Самая распространенная основа для разлагаемых композиционных материалов — крахмал. Пластификаторами могут быть глицерин или полиоксипропиленгликоль. Несмотря на то что сам крахмал разлагается, в некоторые композиции вводят еще полиэфиры, чтобы ускорить процесс. Например, пленка, полученная из смеси крахмала и полилактида, разлагается в компосте при 40°C за семь суток.

Конечно, такой композиционный материал тоже оказывается дороже, чем синтетический полимер. Чтобы сделать его дешевле, можно использовать нео-

чищенный крахмал, смешанный с поливиниловым спиртом и тальком, но тогда полимер подойдет исключительно для бытового назначения: упаковка, пленка для мульчирования, пакеты для мусора.

Крахмалосодержащие биоразлагаемые пластики, так же, как и полиэфиры, уже вышли из стен лабораторий — некоторые фирмы перешли к промышленному производству таких материалов. Фирма «Biotec GmbH» на основе крахмала производит биопластмассы различного назначения: гранулы для литья одноразовых изделий; пеноматериалы для упаковки пищевых продуктов и многое другое. Время разложения таких материалов в компосте при 30°C — два месяца. Чешская фирма «Fatra» совместно с производителями крахмала и Институтом полимеров разработала разлагающуюся за три-четыре месяца упаковочную пленку на основе крахмала с полиолефином. Поскольку компоненты недорогие, готовая пленка стоит примерно 1,9 дол./кг.

Основой композита может быть не только крахмал, но и целлюлоза, хитин и другие природные материалы (лигнин и лигниносодержащие вещества) в сочетании с протеином и другими добавками. Японские технологи даже делают пластик из древесной массы в сочетании с поливинилацетатом и глицерином.

В последнее время внимание разработчиков привлекают композиции на хитозане и целлюлозе. Из них получают биоразлагаемые пластики, пленки с хорошей прочностью и водостойкостью (10–20% хитозана). Одна из японских фирм использует для этого хитозан из панцирей крабов и креветок. Хитозан интересен тем, что можно менять скорость его биоразложения в зависимости от методов обработки. Так, пленка на основе хитозана, ацилированного по  $\text{NH}_2$ - группам, разлагается в аэробном городском компосте намного быстрее, чем целлофановые или даже поли(гидроксибутират)валериановые пленки.

Разлагаемые композиты можно делать на основе природных белков, или протеинов. Чтобы завертывать влажную пищу или просто для коробочек для пищевых продуктов, используют пленку на основе гидрофобного протеина — цена. Список им не ограничивается — в состав композита добавляют метакрилатированный желатин (в этом случае материал подходит для упаковки пищевых продуктов, парфюмерии и лекарственных препаратов), казеин, кератиносодержащие натуральные продукты.

Интересно, что японская фирма «Showa» уже разработала подобный биодеструктурируемый полимер для корпуса телевизоров и персональных компьютеров. Этот пластик не боится высоких температур, прочен, упруг, раз-

лагается в воде и под действием почвенных бактерий.

Добавление природных полимеров — полисахаридов и белков ценно прежде всего тем, что это возобновляемое сырье. Основная задача исследователей — подобрать такое соотношение компонентов, чтобы свойства композитов приближались к синтетическим полимерам.

## Модификация синтетических полимеров

Несмотря на активное развитие двух описанных направлений, технологи продолжают попытки изменить уже хорошо освоенные крупнотоннажные полимеры: полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, полистирол и полиэтилентерефталат. Без модификации перечисленные полимеры и изделия из них могут храниться в земле «вечно». Чтобы избежать этого, есть три пути: ввести в структуру синтетического полимера молекулы, способствующие ускоренному фоторазложению полимера; получить сополимер с добавками, способными инициировать распад основного полимера; направленно синтезировать биodeградируемый полимер на основе промышленно освоенных синтетических продуктов.

Фоторазлагаемые полимеры — это, например, сополимеры этилена или полистирола с винилкетонем. Добавки таких фотоинициаторов в количестве всего 2–5% позволяют разложить полимер ультрафиолетовым излучением с длиной волны 290–320 нм. Светочувствительными добавками могут служить дитиокарбаматы железа и никеля или соответствующих пероксидов.

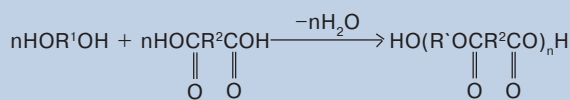
Чтобы фото- и биоразложение полиэтиленовой пленки происходило еще быстрее, в нее вводят пульпу целлюлозы, алкилкетоны или фрагменты, содержащие карбонильные группы. В этом случае можно рассчитывать, что через 8–12 недель свет и бактерии приступят к уничтожению мусора. Процесс происходит медленнее, чем с полиэфирами, и остатки пленки полностью исчезают только при бороновании и запакивании.

Второй, самый очевидный способ — это просто сочетать хорошо известные полимеры с биodeградируемыми компонентами. Так, полиэтилен и полистирол пытаются совместить с крахмалом, полиэфирами и другими биоразлагаемыми добавками. Однако, несмотря на то что такие композиции условно относят к биоразлагаемым, как правило, при компостировании быстро разлагается крахмал, а синтетический полимер в большинстве случаев остается несъеденным. Дос-

таточно привести один пример. Исследование пленки из смеси полилактида и поливинилацетата показало, что чистая полилактидная пленка разлагается за 10 часов на 52%, а с добавкой всего 5–10% поливинилацетата — за 60 часов лишь на 8%. А если поливинилацетата в смеси будет 30%, то пленка практически не разлагается. Ученые не могли не отметить перспективность подобных попыток — недаром число публикаций на эту тему резко уменьшилось.

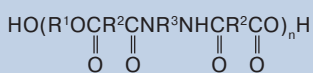
Однако, похоже, перспективный путь все-таки есть. Это синтез соответствующих полиэфиров и полиэфирамов. Особенно активно в этом плане работают два химических гиганта — «BASF» и «BAYER AG».

Разлагаемые сополиэфиры получают, например, на основе алифатических диолов и органических дикарбоновых кислот по схеме:



Уже установлено, например, сколько терефталевой кислоты надо добавить к алифатической кислоте, чтобы полимер сохранил и нужные физико-химические свойства, и биоразлагаемость: 30–55 мольных %. На основе именно такого полиэфира в 1995 году фирма «BASF» освоила выпуск полностью биоразлагаемого пластика Ecoflex F и теперь делает из него мешки, сельскохозяйственную и гигиеническую пленку, ламинирует им бумагу. Механические свойства нового полимера сравнимы с таковыми у полиэтилена низкой плотности. Цена довольно небольшая: 2,9–3,6 дол./кг в зависимости от качества. Фирма «BASF» также выпускает биоразлагаемые пластики на основе полиэфиров и крахмала.

Не отстает другой гигант химиндустрии — начиная со второй половины 90-х годов фирма «BAYER AG» выпускает новые компостируемые, биоразлагаемые в аэробных условиях термопласты на основе полиэфирамада:



## ПРОБЛЕМЫ И МЕТОДЫ НАУКИ

Один из них прекрасно прилипает к бумаге — так можно делать влагостойную упаковку для пищевой промышленности и сельского хозяйства. При соответствующем увлажнении мешки из такого полимера разлагаются за десять дней на биомассу, диоксид углерода и воду. Другой полимер (алифатический полиэфирамаид) легко перерабатывается литьем под давлением. В него можно добавлять наполнители: целлюлозу, древесную муку, крахмал, придающие ему достаточную жесткость и прочность. И тогда получаются биоразлагаемые вазы и корзины для цветов, одноразовая посуда, предметы гигиены.

Чтобы снизить стоимость материалов на основе полиэфиров и полиамидов, фирмы используют свои свободные производственные мощности, а в качестве исходного сырья применяют хорошо освоенные промышленностью продукты. Перерабатывают новые композиции в конечные изделия на стандартном оборудовании. Но ведь все могут подойти к проблеме таким же образом — было бы только желание. Тогда будет несложно освоить выпуск новых эколо-

гически безопасных и не слишком дорогих полимеров. По данным фирмы «BASF», потенциальный рынок Западной Европы компостируемых биодеструктируемых материалов из полиэфирамаидов, сополиэфиров и их смесей с крахмалом составляет 200 тыс. т/год.

Надо сказать, что в последнее время ученые активно ищут и другие биоразлагаемые композиции, не только полиэфир-полиамидные, но и содержащие уретановые, карбонатные группы и фрагменты гидроксикарбоновых кислот. Поэтому скоро появится широкая гамма компостируемых изделий с высокими физико-механическими свойствами и приемлемой ценой.

Таким образом, в последнее десятилетие в биodeградируемых пластиках наблюдается явный прорыв, причем в Европе государственные структуры активнейшим образом взаимодействуют с крупными химическими производителями. Это — залог успешного решения столь сложной задачи. К сожалению, у нас в России этому уделяют непростительно мало внимания.

