

# Волокна и пленки из микробных полимеров

Доктор технических наук  
**К.Е.Перепелкин**

XX век и начало XXI века — это триумф синтетических полимеров: волокон, пленок, пластиков и других подобных материалов. Эти материалы полностью переменяли всю нашу жизнь, и уже трудно представить, как мы обходились без них. А между тем напомним, что их делают из невозобновляемого минерального органического сырья — нефти и газа. Кроме того, большинство существующих технологий получения синтетических мономеров и полимеров — это мно-

гостадийные материало- и энергоемкие процессы, которые создают множество проблем: повторное использование химикалий, утилизация побочных продуктов, очистка выбросов. И еще — такие нужные нам синтетические материалы не разрушаются в природной среде и сохраняются в ней многие десятилетия, а некоторые — даже столетия. Чем дальше, тем большее это вызывает беспокойство, уже не только у экологов, но и у всех жителей планеты.

Запасы нефти и газа, основного исходного сырья для полимеров, постепенно истощаются. Для нефти называют совсем небольшие сроки — от 20 до 40 лет. Но еще раньше дефицит их будет возрастать, а цены на них повышаться. Это заметно уже сегодня по ценам на бензин и на полимерную продукцию.

Есть ли другие перспективы получения полимеров, подобных синтетическим, но из других видов сырья? Да — есть! Это микробные полимеры, получаемые с помощью биотехнологий. Человек уже тысячелетия применяет биотехнологии для переработки сельскохозяйственного сырья и получения пищевых продуктов. Вино, квашеная капуста, соленые огурцы, собственно, любые долго хранящиеся продукты приготовлены



1  
Способы переработки растительного сырья

Таблица 1  
Кислотный и микробиологический гидролиз растительных материалов

Показатели	Гидролиз разбавленной кислотой	Гидролиз концентрированной кислотой	Микробиологический гидролиз
Исходный материал	Древесина и древесные отходы		Растительные отходы сельского хозяйства с малым содержанием лигнина
Гидролизуемые компоненты	Гексозаны (целлюлоза) и пентозаны (гемицеллюлозы)		Гексозаны (крахмал)
Температура	120–190°C	55–65°C	Ниже 40–50°C
Давление при переработке	Высокое	Выше атмосферного	Атмосферное
Энергопотребление	Высокое	Высокое	Низкое
Получаемые продукты	Гексозы (глюкоза и др.), пентозы, фурфурол, гидроксиметилфурфурол и др.		Глюкоза
Выход гексоз	45–50 %	45–50 %	До 85–95 %
Выделение продуктов гидролиза	Многостадийное выделение и очистка		Выделение без затруднений
Технологические отходы, их очистка	Негидролизуемый остаток (лигнин), нейтрализация выбросов		Ассимилируемые отходы

с их помощью. (Кстати, консервантом в этих продуктах выступает молочная кислота, к другим применениям которой мы вернемся ниже.) Сегодня возможности биотехнологий уже не ограничиваются кулинарией.

Во многих странах мира давно существуют научно-технические программы по использованию альтернативных источников сырья для производства новых веществ и технических продуктов, в том числе и полимерных материалов. Уже сегодня, и тем более в будущем, человеку придется использовать для них то сырье, которым в избытке располагает природа, то есть скорее всего растительное. Новые программы во многом основываются на методах биотехнологии и генной инженерии.

Таблица 2  
Примерный состав некоторых видов растительного сырья (в % к массе сухого вещества)

Компоненты	Состав растительного сырья				
	Пшеничная солома	Кукурузная кочерыжка	Подсолнечная лузга	Костра конопля	Древесина
Полисахариды:					
легкогидролизуемые	23–24	37–39	—	20–22	16–28
трудногидролизуемые	39–40	33–34	—	33–34	36–49
	<b>Содержание отдельных компонентов</b>				
Целлюлоза (гексозаны)	39	33–37	27–30	29–30	35–47
Пентозаны	27	35–39	20–25	15–17	15–25
Уроновые кислоты	5	5–8	4–6	5–6	3–8
Лигнин	20–24	15–17	27–28	27–28	20–30
Прочие (смолы, воски, азотсодержащие вещества, зола)			До 100 %		

## Переработка растительного сырья

Есть несколько способов переработки растительного сырья — так называемые лесохимические технологии, включающие высокотемпературный пиролиз и кислотный гидролиз; ферментативный гидролиз; микробиологический синтез, а также некоторые другие (рис. 1). На выходе — новые химические продукты, в частности мономеры, полимеры и полимерные материалы.

Однако традиционные лесохимические методы переработки растительного сырья и отходов — пиролиз и гидролиз — остаются сложными технологиями, в которых расходуется большое количество материалов и энергии, необходимы рециклинг расходных ма-



## ТЕХНОЛОГИИ

териалов и очистка выбросов. Сейчас эти технологии совершенствуются, и те из них, в которых удается найти решение, имеют шанс на развитие и выживание.

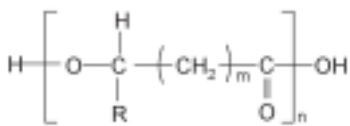
Позднее появились процессы ферментативного гидролиза и микробиологической конверсии растительного сырья. Эти методы более совершенны, менее энергоемки и позволяют получить больше целевого продукта (табл. 1).

При переработке растительного сырья труднее всего поддается утилизации лигнин. Его использование или уничтожение — до сих пор непростая техническая проблема. Поэтому в качестве сырья целесообразнее использовать те растительные материалы, в которых меньше лигнина. Хорошим вариантом могут быть сельскохозяйственные отходы, содержащие крахмал и минимум лигнина, например кукурузные початки. Кислотный, или, лучше, ферментативный, гидролиз таких отходов даст возможность получать различные низкомолекулярные вещества — главным образом глюкозу (табл. 2), из которой потом можно синтезировать некоторые мономеры и полимеры.

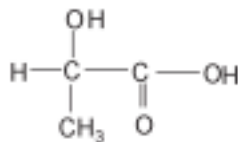
Особенно выгодно использовать продукты и отходы, содержащие крахмал, в биохимических процессах — ферментативном гидролизе и микробиологической конверсии. Собственно сам процесс переработки крахмала сложился и был отлажен довольно давно — с XIX века из него получали пищевые продукты. Но оказалось, что иногда вполне целесообразно получать из крахмалсодержащих растительных продуктов и самого крахмала непищевые вещества. В этих случаях биохимические методы незаменимы, поскольку они позволяют с гораздо меньшими затратами и с большей эффективностью получить исходные вещества для полимеров — мономеры, а то и сразу готовые полимеры.

## Микробные полиэфиры

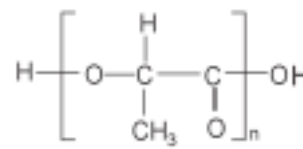
Вернемся к микробиологическому синтезу полимеров. Оказалось, что



Полигидроксиалканоаты (ПГА)



Молочная (2- гидроксипропионовая) кислота



Полилактид

ряд штаммов микроорганизмов способен синтезировать линейные алифатические полиэфиры (полигидроксиалканоаты — ПГА), для них это резервный источник энергии, когда не хватает углеводов.

Интересно отметить, что высшие животные, как и микроорганизмы, тоже запасают энергию в форме химических соединений, ведь глицериды жирных кислот — низкомолекулярные эфиры. Люди успешно употребляют эти вещества в пищу, а кроме того, получают из них поверхностно-активные вещества и другие полезные соединения.

Микробиологический синтез полимеров и мономеров, в отличие от традиционных технологий, требует существенно меньше энергии, целевые продукты получаются с достаточно высокими выходами, сами технологические процессы экологически менее вредны (отходы производства обычно легко ассимилируются в окружающей среде). Причина этого — избирательность действия ферментов, вырабатываемых микроорганизмами, малые величины энергии активации реакций и невысокие температуры их протекания. Кроме того, для выращивания микроорганизмов, продуцирующих полигидроксиалканоаты, можно использовать различные питательные среды: углеводы

(глюкозу, олигосахариды), метанол и другие.

На сегодняшний день природные и генетически модифицированные микроорганизмы умеют синтезировать самые различные ПГА — всего около 100 различных полимеров и сополимеров. Простейший среди них — полилактид — полимер молочной кислоты (см. схему).

Среди всех ПГА самые перспективные для волокон и пленок — линейные полиэфиры с относительно высокими температурами стеклования и плавления. Все новые полигидроксиалканоаты — это растворимые, термопластичные, малогигроскопичные и водостойкие полимеры. Многие из них имеют регулярное химическое строение и, следовательно, способны кристаллизоваться, а это важный показатель для волоконно- и пленкообразующих полимеров. ПГА можно перерабатывать так же, как и другие термопласты (например, полиолефины — полиэтилен и полипропилен, алифатические полиамиды), в волокна, пленки и пластики на том же оборудовании.

Очень важно, что все полигидроксиалканоаты — биоразрушаемые материалы. В окружающей среде они сначала гидролизуются до мономеров, а затем разлагаются до воды и углекислого газа, что вполне понят-

но: ведь это вещества природного происхождения.

Из полимера молочной кислоты, полилактида, уже делают волокна и пленки, из других ПГА — только начинают.

## Полилактид

Оказалось, что полилактид целесообразнее получать не прямым микробиологическим синтезом, а сначала получать из сырья глюкозу (ферментативным гидролизом) и уже из нее молочную кислоту. Молочная кислота очень гигроскопична, поэтому из нее делают циклический димер — дилактид, а потом полилактид обычными современными методами получения синтетических полимеров (рис.2). Сырьем для получения молочной кислоты служат крахмалсодержащие продукты: отходы переработки кукурузной кочерыжки, сахарной свеклы или сахарного тростника, а также кукурузный, картофельный, злаковый крахмал. Особо сложных технических и экологических проблем при этом не возникает, поэтому полилактид сегодня рассматривают как весьма перспективный вид термопластичного полимера.

Полилактид — плавкий полимер ( $T_{пл} = 175-180^\circ\text{C}$ ), который легко перерабатывать на существующем обо-

2

Схема получения молочной кислоты и полилактидных полимерных материалов



Таблица 3  
Получение полилактидных и полиэтилентерефталатных волокон и пленок  
(полный технологический цикл)

	Волокна и пленки	
	Полилактидные	Полиэтилентерефталатные
Исходное сырье	Растительное возобновляемое сырье с гексозанами	Невозобновляемые ресурсы — нефтепродукты
Получение мономера	Методы биотехнологии, экзотермические процессы. Необходим отвод тепла	Методы химической технологии, эндотермические процессы. Необходим подвод тепла
Получение полимера	Поликонденсация в расплаве, $t=200-220^{\circ}\text{C}$	Поликонденсация в расплаве, $t=280-300^{\circ}\text{C}$
Получение волокон и нитей	Формование из расплава при температуре $210-220^{\circ}\text{C}$ , вытяжка, термообработка	Формование из расплава при температуре $280-290^{\circ}\text{C}$ , вытяжка, термообработка
<b>Получение текстиля</b>	<b>Обычные технологии</b>	
Энергопотребление*, МДж / кг	92	143
Выделение $\text{CO}_2$ в атмосферу*, кг / кг	4,1–6,5	8,9–12,2

рудовании, поскольку его температурные характеристики сравнительно близки к полипропилену и поликапроамиду (наилон 6, капрон). Поэтому и технология получения полилактидных волокон и нитей, а также применяемое для формования оборудование почти такие же, как у полипропиленовых и поликапроамидных волокон и нитей.

Обычный технологический процесс получения волокон предполагает расплавление полимера, формование, термическое вытягивание, термическую обработку (терморелаксацию) и текстильные операции. Последние, конечно, зависят от конечной формы и ассортимента волокон или нитей, либо нетканых материалов прямого формования (спан-бонд, мелт-блоун).

Производство полилактида, а также волокон и пленок из него не только требует меньше энергии. При этом в атмосферу попадает углекислого газа вдвое меньше, чем при производстве традиционных волокон (полиэтилентерефталатных волокон, лавсана) (табл. 3).

Первое промышленное производство полилактидных волокон и пленок заработало в США, оно пока дает 140 тыс. тонн в год, но в будущем предполагается его увеличение до 500 тыс. тонн. Ряд фирм Германии, Южной Кореи и других стран также создали крупные опытно-промышленные производства с последующей перспективой создания многотоннажных предприятий.

Полилактидные волокна выпускают в виде текстильных нитей, штапельных волокон различного ассортимента, моноплетей, нетканых материалов прямого формования (спан-бонд) и других текстильных структур. По мно-

гим показателям они близки к полиэтилентерефталатным волокнам. Их вполне можно рассматривать как полимерные материалы широкого спектра применения, наряду с другими синтетическими. Пленки и пластики на основе полилактида применяются в качестве тары и упаковки, в том числе для пищевых продуктов, медицинских и гигиенических изделий, в пищевой промышленности, изделий электроники и т. п., а также пленки — в сельском хозяйстве, пластики — как конструкционные материалы.

Большое преимущество полилактидных полимерных материалов — то, что они разлагаются почвенными микроорганизмами, хотя и несколько медленнее, чем целлюлозные. А кроме того, не забудем, что их получают из возобновляемого сырья.

Интересно, что новые технологии и материалы уже не отвечают сложившимся представлениям в терминологии. Сегодня принято называть материалы из природных полимеров «искусственными», а синтезированные из мономеров «синтетическими». А как быть с полилактидом и материалами из него: исходное сырье — растительные полимеры, а технология синтеза и переработки аналогична другим синтетическим полимерам? Не называть же их «искусственно-синтетическими»!

## Заключение

Первоначально человек использовал полимерные материалы природного происхождения, главным образом на основе целлюлозы и белков. По мере развития полимерной химии и технологии на первое место вышли синтетические полимерные материалы



## ТЕХНОЛОГИИ

из органического минерального сырья. Эти материалы совершили революцию в технике и в нашем образе жизни, но их применение привело к проблемам, о которых говорилось в начале статьи.

Объемы выпуска основных видов синтетических полимеров (главным образом полиолефинов) достигают уже десятков миллионов тонн. При этом доля отработанных полимерных материалов и изделий, используемых для повторной переработки, составляет не более 25—30%, а все остальное копится на свалках или разбрасывается по нашей планете.

Радикальное решение проблемы сырья для получения полимеров — постепенный переход от нефти и газа к практически неограниченно возобновляемому растительному сырью и биотехнологическим методам. Одновременно это позволяет решить экологические проблемы, поскольку отходы такого производства и сами полимеры способны к биоразрушению.

Сегодня промышленные микробиологические технологии уже заняли важное место в пищевой, медицинской и многих других отраслях промышленности. Расширяется применение биотехнологий и в производстве полимерных материалов.

Более подробные сведения приведены в публикациях автора:

Перепелкин К.Е. Прошлое, настоящее и будущее химических волокон. М., Изд. МГТА им. А.Н. Косыгина, 2004.

Перепелкин К.Е. Химические волокна. 2006, № 6.

