



Биополимеры – настоящее и будущее

1. Полилактаты.
2. Биополимеры из крахмала.
 - 2.1. Mater-Bi.
 - 2.2. Solanyl.
3. Полигидроксиоксаноаты.
 - 3.1. Biopol.
 - 3.2. Nodax.
4. Биоразлагаемые сополиэфиры.
5. Перспективы биополимеров.

Объемы производства и потребления полимеров, производимых из нефтехимического сырья, постоянно растут. Полимерные материалы (ПМ) теснят бумагу, металл, картон, стекло. Одновременно растут и объемы производства изделий из ПМ (в первую очередь – упаковочных изделий), попадающих, как правило, после их использования на свалки. Как известно, сроки разложения традиционных ПМ составляют десятки и сотни лет, а площади под свалками ограничены. Поэтому проблема полимерного «мусора» становится все более актуальной. В ряде стран (Тайвань, Германия, Ирландия, Южная Африка) уже вводятся запрещения или ограничения на употребление пластиковых пакетов.

Такие пути решения проблемы, как рециклинг и сжигание изделий из ПМ, недостаточно эффективны. Технологический цикл вторичной переработки длителен и сложен, а качество продукции после нее, как правило, ухудшается. Сжигание приводит к увеличению выбросов

в атмосферу вредных веществ, кроме того, в большинстве стран отношение к появлению новых мусоросжигающих производств резко негативное. Захоронение пластмассового «мусора» из ПМ оказывает вредное влияние на окружающую среду – почву, подземные воды.

В США – крупнейшем потребителе ПМ – ежегодно на муниципальных свалках «оседает» около 22 млн т отходов ПМ, из которых 17 % сжигается, 28 % - подвергается вторичной переработке и компостированию и 55 % остается на свалках, т. е. доля неразлагаемых отходов ПМ каждый год увеличивается почти на 12 млн т.

Альтернативой обычным, синтетическим полимерам являются биополимеры – материалы, которые при выдержке в биологически активной среде претерпевают значительные изменения в молекулярной массе и механических свойствах или дают питательные вещества, обеспечивающие рост микроорганизмов. В таких средах идут процессы гидролиза и фотохимического разрушения биополимеров. Природа и скорость процесса разложения полимера зависят от таких факторов, как температура, влажность, аэрация, распределение микробиологической популяции, морфология полимера и пр. В конечном итоге биополимеры разлагаются на компоненты, участвующие в природном цикле – воду, углекислый газ, биомассу

и др. Они могут быть получены как из возобновляемых природных ресурсов – кукурузы, картофеля, маиса и др., так и из традиционного сырья – продуктов нефтехимии. Способность полимера к биоразложению определяется не источником сырья, а его химической структурой. Существует большой ассортимент различных биополимеров, выпускаемых более чем 40 фирмами в мире.

Иногда к биополимерам (хотя это и противоречит Европейскому стандарту EN 13 432) относят традиционные полимеры со специальными добавками, регулирующими степень разложения. Производителями таких добавок являются, например, фирмы **Eco Films** (США) и **Symphony Environment** (Великобритания). В настоящей статье такие полимеры не рассматриваются.

1. Полилактаты

Одними из наиболее перспективных биополимеров являются полимеры молочной кислоты – полилактаты (ПЛА, в англоязычной транскрипции – PLA), сырьем для производства которых служит кукуруза, сахарный тростник, рис и др.

Исходный мономер – молочная кислота – получают ферментацией углеводов: глюкозы, сахарозы, лактозы. Существуют два способа получения ПЛА из молочной кислоты – прямая поликонденсация молочной кислоты и полимеризация промежуточного продукта – лактида – с раскрытием цикла. Первый способ включает удаление воды в процессе конденсации и ис-

пользование растворителя в условиях высокого вакуума и температуры. Недостатком такой технологии является невысокий молекулярный вес полимера (около 5000) из-за присутствия воды и примесей. Кроме того, возникает необходимость использования крупногабаритного реактора, а также рекуперации растворителя. Определенный прогресс в этом направлении связан с разработанной фирмой **Mitsui Toatsu** (Япония) новой технологии прямой поликонденсации молочной кислоты, в которой для удаления воды используется растворитель с высокой температурой кипения, что в конечном итоге позволяет получить ПЛА с высоким молекулярным весом.

Второй способ заключается в полимеризации промежуточного вещества – лактида – с раскрытием цикла. Он включает стадии получения низкомолекулярного преполимера, деполимеризации преполимера в циклический димер, представляющий собой смесь стереоизомеров лактида, и полимеризации лактида в присутствии катализатора (октоата олова) с раскрытием кольца (на заключительной стадии растворитель не используется). Контролируя чистоту лактида, можно получать полимеры с различным молекулярным весом.

ПЛА, получаемые прямой поликонденсацией, состоят на 99,5% из L-изомера и на 0,5% - из D-изомера. Такие ПЛА являются кристаллическими

и достаточно хрупкими, что связано с преобладанием L-изомера. ПЛА, получаемые из лактида, могут быть как кристаллическими (за счет преобладания L-изомера), так и аморфными (за счет преобладания D-изомера).

Ведущим производителем ПЛА, выпускаемых под маркой **NatureWorks**, является американская компания **NatureWorks LLC** (отделение крупной агрокомпании **Cargill**) с мощностями 140 тыс. т ПЛА в год. Технология получения полимера основана на полимеризации лактида с раскрытием цикла. Через 3–5 лет **NatureWorks** планирует перейти на новую технологию, в которой в качестве исходного сырья используют отходы кукурузы (листья, ствол, солому, листовую обертку початков). Содержащиеся в них целлюлоза и гемицеллюлоза в процессе ферментации конвертируются в сахар. Последующие стадии технологического процесса аналогичны существующему (молочная кислота – лактид – полимер).

В небольших объемах выпускают ПЛА по собственным технологиям японские компании **Toyota**, **Mitsui** (полимер **Ласеа** получают ферментацией картофеля) и **Daiichi Chemical**.

ПЛА по многим своим свойствам при комнатной температуре близок к ориентированному ПП, но имеет на 20% меньшую плотность и более высокий модуль упругости при изгибе, что позволяет, например, экструдировать более тонкие листы. Последний фактор

важен для европейских переработчиков, вынужденных часто платить налог, зависящий от количества переработанного ПМ. Изделия из ПЛА характеризуются высокой жесткостью, прозрачностью и блеском. Сохранение формы изделия после смятия или кручения на 50% выше по сравнению с ПП.

Ассортимент изделий из ПЛА и число компаний, выпускающих на рынок пилотные партии новой продукции, постоянно расширяются. Этому способствует то обстоятельство, что ПЛА может перерабатываться на существующем оборудовании для получения изделий из традиционных полимеров, например, на линиях для производства бутылей из ПП экструзией с выдувом (при более низкой температуре) или на линиях для изготовления упаковки из ориентированного ПС, требующих лишь незначительной модификации. Из ПЛА изготавливают пленку, в том числе ориентированную и усадочную, бутылки для разлива жидкостей, контейнеры для пищевых продуктов, одноразовую посуду. В Европе, где ПЛА используется в наиболее широких масштабах, пищевую упаковку из него выпускают такие компании, как **Linpac**, **Huhtamaki**, **PRC Group**.

Вместе с тем ПЛА не лишены существенных недостатков. Они уступают обычным ПМ по теплостойкости, и, как следствие, упаковка из ПЛА не может быть заполнена содержимым с температурой 50 °С и выше, так как при этом

ПОЛИСТИРОЛ ОБЩЕГО НАЗНАЧЕНИЯ

СТАЙРОВИТ®

www.styrovit.ru



ОСНОВА
ДЛЯ ВАШЕГО РОСТА

ООО «СТАЙРОВИТ СПб» 191014, Санкт-Петербург, ул. Маяковского, 31/1, тел. (812) 324 44 96, e-mail: styrovit@kinex.ru

она начинает деформироваться. Одним из путей повышения теплостойкости ПЛА является радиационное сшивание полимера после этапа полимеризации, но оно не получило широкого распространения. Барьерные характеристики ПЛА по отношению к кислороду хуже, чем у ПЭТ (приблизительно в 10 раз), ПП и ПВХ, и поэтому тара из ПЛА используется для упаковки сухих и некоторых замороженных продуктов, а также жидкостей с небольшим сроком хранения. Высокий коэффициент диффузии CO_2 не позволяет использовать бутылки из ПЛА для разлива газированных напитков и ограничивает области их использования розливом молока, фруктовых соков, воды, растительного масла.

С ценовой точки зрения, ПЛА является сегодня наиболее конкурентоспособным биополимером. Перспективы дальнейшего уменьшения стоимости ПЛА связаны со снижением цен на молочную кислоту.

2. Биополимеры из крахмала

Основой другого класса биополимеров является крахмал - недорогое и доступное вещество, получаемое из зерновых культур, картофеля, маиса и др. и разлагающееся в различных условиях окружающей среды. Его производство превышает текущие потребности рынков США и Европы. Ведущим производителем биополимеров на основе крахмала является итальянская компания **Novamont**, контролирующая 50–60% европейского рынка биополимеров. Объемы производства биополимера, выпускаемого под маркой Mater-Bi, составляют около 20 тыс. т в год. 15 тыс. т вспененного биополимера Ecofoam производится в США по лицензии **Novamont** компанией **National Starch & Chemical**. Кроме производства биополимеров на основе крахмала, **Novamont**, по всей видимости, включится в производство и других видов биополимеров. В этом ракурсе стоит рассмотреть покупку в 2004 г. у **Eastman** технологии и патентов для получения линейного сополиэфира Eastar Bio.

Крахмал состоит из двух основных компонентов - амилозы и амилопектина - и встречается в природе в виде трех кристаллических модификаций. Процесс получения термопластичного крахмала заключается в разрушении его кристаллической структуры и осуществляется чаще всего путем нагревания выше температуры стеклования и плавления в присутствии высококипящего пластификатора (глицерин, этиленгликоль) и деструктурирующего агента (мочевина, оксид натрия). Такая термообработка ведет к нарушению молекулярной структуры крахмала и образованию термопластичного материала, являющегося основой различных биоконпозиций.

Наиболее распространенными семействами марок биополимеров, получаемых из крахмала, являются Mater-Bi и Solanyl.

2.1. Mater-Bi

Первые марки семейства Mater-Bi представляли собой композиции частично проникших друг в друга на молекулярном уровне крахмала и сополимера этилена с виниловым спиртом (ПЭВС), которые получали путем смешивания в обогреваемом экструдере ПЭВС с предварительно приготовленным деструктурированным крахмалом. Они имели как хорошие механические и реологические характеристики, позволявшие перерабатывать полимер в пленку, так и существенные недостатки, связанные с ухудшением механических свойств при повышении влажности и при низких температурах, что вело к снижению ударной прочности. Кроме того, желательным было ускорить процесс биодegradации полимера, который протекал по следующему механизму: крахмал разлагался за счет гидролиза с помощью клеточных ферментов, а разложение ПЭВС было обусловлено поверхностной абсорбцией микроорганизмов, причем гидролиз крахмала способствовал росту поверхности, доступной микроорганизмам.

Второе поколение семейства Mater-Bi включает 3 основных компонента: крахмал, ПЭВС и алифатический биоразлагаемый полиэфир - поликапролактон, обладающий гидрофобными свойствами. Технология получения этого биополимера приводит к практически полному разрушению кристаллической структуры амилозы и амилопектина. Амилоза образует с поликапролактоном, играющим роль комплексообразователя, комплекс, являющийся, как правило, кристаллическим. В отличие от амилозы, амилопектин не взаимодействует с поликапролактоном и остается в аморфном состоянии. Варьируя состав полимера, соотношение амилоза/амилопектин, технологические параметры процесса производства полимера, можно получить большое количество разнообразных структур с широким спектром свойств, в частности, механических характеристик (материалы с варьируемым модулем упругости, не имеющие заметных признаков старения после года хранения) и проницаемости по отношению к водяным парам, которая может изменяться в 4 раза.

Одним из вариантов подобных биоконпозиций является слоистая или ламинарная структура, состоящая из полимерных микрофаз, разделенных крахмальными микрофазами. Она позволяет существенно повысить барьерные свойства пленок по отношению к газам и жидкостям. Введение в композицию поликапролактона облегчает переработку полимера за счет повышения прочности расплава и ускоряет биоразлагаемость, которая составляет около 80% в течение 10 сут. Чем выше содержание крахмала, которое в зависимости от марки может составлять от 40 до 95%, тем быстрее будет разлагаться полимер.

В структуре потребления Mater-Bi доминирует сектор упаковки (около

75%), где биополимер используется для изготовления лотков для продуктов, пленок, мешков, вспененных блоков и гофролистов, одноразовой посуды в системе быстрого питания fast-food, в качестве прослойки в коробках для упаковки клавиатур компьютеров. На продукцию для нужд агропрома (пленки для мульчирования, которые могут быть сделаны вдвое тоньше пленок из ПЭ, мешки для удобрений и органических отходов) приходится около 25% объема потребления Mater-Bi. Биополимер Mater-Bi перерабатывается в пленку на существующем оборудовании для получения пленок из ПЭНП методами экструзии и раздува при сравнимых скоростях. Время цикла при литье под давлением деталей из Mater-Bi такое же, например, как и у ПС.

В последние годы появляются новые области применения Mater-Bi. На первый план выходят не биоразлагаемость полимера, а его уникальные свойства, в частности способность поглощать и пропускать некоторые жидкости, которая используется в производстве так называемых «дышащих» пленок для детских подгузников, близких по фактуре к шелку. Кроме того, бионаполнители из Mater-Bi используются компанией **Goodyear** для шин торговой марки Biotred GT3 (такие шины уже апробировали компании **Ford** и **BMW**).

Камнем преткновения остается высокая стоимость Mater-Bi, которая в 2–3 раза выше цен на традиционные полимеры (источник информации: **Novamont**, май 2005 г.). Основные затраты при получении Mater-Bi связаны с модификацией крахмала.

2.2. Solanyl

Другим производителем биополимеров на основе крахмала является голландская компания **Rodenburg Polymers**. Выпускавшийся на начальном этапе биополимер Solanyl изготавливался из отходов кукурузы. Неочищенный крахмал подвергался частичному гидролизу на стадии ферментации. Затем **Rodenburg** построил производство мощностью 40 тыс. т по получению Solanyl путем переработки отходов картофеля.

Solanyl предназначен в первую очередь для изготовления изделий литьем под давлением. По своим физико-механическим характеристикам он близок к ПП и ПС. В компосте этот биополимер разлагается менее чем за 12 недель, что соответствует Европейскому стандарту EN 13 432, причем время полного разложения зависит от его состава и технологии получения, а также от условий окружающей среды. Высокое значение ПТР позволяет изготавливать тонкостенные изделия из биополимера Solanyl с толщиной стенки всего 0,5 мм. Процесс его литья протекает при более низких температурах по сравнению с обычными полимерами, но

(Окончание на стр. 12)

ПРОМЫШЛЕННЫЕ ПЛАСТМАССЫ

НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ



Общетехнические
Конструкционные
Суперконструкционные

промышленные пластмассы **WeMaTec**

Центральный офис
Москва, Дорожная, 3, корп. 6

Тел. (095) 981-49-63,
981-49-67

www.plastics2005.narod.ru

ger@wmt.ru

Дозирование Смешивание Пневмоподача Сушка

Компетентность с фирмой «КОСН»



GK 150

Гравиметрическое дозирование и взвешивание, контроль и анализ в рамках одной рабочей операции



KKT

Мобильные приставные сушилки с функцией «Switch»
Снижение расхода электроэнергии на 40%



EKO

Высокое качество сушки при снижении расхода электроэнергии на 40%



KEM

Прибор прямого добавления краски серии Ке-М с объемным дозированием



Производители всего мира доверяют надежным системам с компонентами модульной системы КОСН.

ООО "ПОЛИТЕХНИКА"
Предприятие группы SIMPLEX
603003, г. Нижний Новгород,
ул. Свободы, д. 1
Тел. / факс: (8312) 73 99 96, 29 64 53
E-mail: info@polytechnika.ru
www.polytechnika.ru



Головной офис в Германии: 0049 (7231) 8009 81
консультация на русском языке

www.koch-technik.de

**СТАНКО ПЛАСТ
ХОЛДИНГ**

ЭКСКЛЮЗИВНЫЙ ОФИЦИАЛЬНЫЙ
ПРЕДСТАВИТЕЛЬ В РОССИИ И СНГ
ФИРМ **OMC** и **SCV**

ТЕРМОПЛАСТАВТОМАТЫ

OMC



ВЫСОКОСКОРОСТНЫЕ
для высокоточного литья



НЕДОРОГИЕ
для штатного литья

БЕСПЛАТНЫЙ СЕРВИС-ПАКЕТ:
ДОСТАВКА+ШЕФ-МОНТАЖ+ПУСКО-НАЛАДКА+МАСЛО

**КОМПЛЕКСНАЯ ПОСТАВКА
ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА
ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПЛАСТМАССЫ,
ЛЮБЫЕ ВИДЫ РЕМОНТА,
ЗАПАСНЫЕ ЧАСТИ,
ОБУЧЕНИЕ ПЕРСОНАЛА**

РФ, 115533, г. Москва, проспект Андропова, 22
тел./факс (095) 118 26 10, 116 34 39
www.stankoplast.com, info@stankoplast.com

для переработки биополимера Solanyl требуется небольшая модификация термопластавтомата. Стоимость Solanyl – несколько более 1 евро/кг, и это обещает ему неплохие перспективы.

3. Полигидроксиоксаноаты

Еще одно направление технологии биополимеров – производство полигидроксиоксаноатов (ПГА, в англоязычной транскрипции - PHA), принадлежащих к классу алифатических полиэфиров на основе гидроксикарбоновых кислот. Наиболее активно работают в этом направлении американские компании **Metabolix** и **Procter & Gamble**, разрабатывающие и производящие в небольших количествах ПГА-биополимеры.

ПГА – полиэфирные соединения, продуцируемые различными микроорганизмами. Например, 3-полигидроксибутират является естественным продуктом хранения энергии бактерий и морских водорослей и присутствует в виде дискретных гранул в цитоплазме клетки.

ПГА-биополимеры полностью биоразложимы, близки по своим свойствам к обычным полимерам и хорошо перерабатываются на существующем оборудовании. Комбинируя различные мономеры, входящие в ПГА-сополимер, можно получить широкий класс биополимеров с молекулярным весом от 100 000 до 1 000 000 и с широким диапазоном физико-механических свойств, присущих как эластомерам, так и полимерам типа поликарбоната и ПА-6. Например, относительное удлинение при разрыве у 4-полигидроксибутирата (4ПГБ) составляет 1000%, а у 3-полигидроксибутирата (3ПГБ) – всего 5%. Сополимер 4ГБ и 3ГБ при доле 4ГБ порядка 40% ведет себя подобно типичному эластомеру. В широком диапазоне варьируются и температурные переходы у ПГА-биополимеров. Так, температура стеклования их аморфной фазы может изменяться от -5 до +55 °С, температура плавления их кристаллической фазы – от 55 до 180 °С.

Наиболее распространенными семействами марок подобных биополимеров являются **Biopol** и **Nodax**.

3.1. Biopol

Компания **Metabolix** выпускает биополимер семейства **Biopol**, представляющий собой сополимер 3-гидроксибутирата и 3-гидроксивалерата (ПГБВ) и имеющий сравнительно долгую историю. Он начал производиться в небольших количествах еще в 80-х годах английским концерном **ICI**. Затем его производство было последовательно перекуплено фирмами **Zeneca Bio-products** (Великобритания) и **Monsanto** (США). После того как **Monsanto** оценила дальнейшие работы в области биополимеров как малоперспективные, она продала в 2001 г. свой биополимерный бизнес компании **Metabolix**, специалисты которой стояли в начале 80-х годов у

истоков создания ПГА-биополимеров. Интересно отметить, что **Metabolix** делает акцент не на биоразлагаемость ПГА-биополимеров, а на их широкий спектр свойств, т. е. позиционирует ПГА в первую очередь как потенциально универсальные материалы.

Biopol обладает хорошими механическими характеристиками, включая ударную прочность, модуль упругости, прочность при растяжении, широкий интервал температур переработки. Варьируя долю 3-гидроксивалерата в процессе ферментации, можно получать полимер с требуемыми свойствами. **Biopol** не растворяется в воде и не чувствителен к влаге, поэтому изделия из него не деградируют при нормальных условиях эксплуатации и хранения и стабильны на воздухе. Барьерные характеристики полимера по отношению к водяным парам – на уровне ПЭТ и ПВХ, а по отношению к кислороду – на уровне ПЭВС. На изделия из **Biopol** можно наносить печать. Перспективные области использования биополимера **Biopol** – гибкая упаковка различных продуктов, в том числе замороженных и с высоким содержанием масел, покрытия и ламинаты.

Biopol получают ферментацией бактерий определенного штамма, культивируемых на углеводных питательных средах. Полимер, существующий в клетках бактерий как питательное вещество, накапливается в них в виде дискретных гранул. Экстракция полимера – его отделение от клетки – осуществляется с помощью органических растворителей. ПГА – высоковязкий полимер, и для его растворения требуется большое количество растворителя, что делает процесс неэкономичным. Альтернативой являются метод экстракции полимера с помощью ферментов и последующая промывка поверхностно-активными веществами для растворения клеточного вещества, не содержащего ПГА.

Biopol разлагается в биологически активной среде. Микроорганизмы, размещающиеся колониями на поверхности полимера, выделяют ферменты, которые разлагают его на гидроксибутират и гидроксивалерат, служащие клеткам источниками углерода для роста биомассы. Конечными продуктами разложения в аэробной атмосфере являются CO_2 и вода, в то время как метан выделяется при разложении в анаэробной атмосфере (например, в сточных водах).

Несмотря на высокий технический потенциал ферментационной технологии, связанный с получением большого количества разнообразных полимеров, по оценкам специалистов, ее возможности по снижению цены полимера практически исчерпаны. Высокая стоимость обусловлена несколькими факторами – стоимостью углеводных питательных сред, затратами на производство ферментационной инфраструктуры и экстракцию полимера. Максимум, чего можно добиться сегодня, – это

уменьшить цену до уровня нескольких долл/кг, что не обещает серьезных перспектив на рынке. Поэтому усилия компании **Metabolix** направлены в настоящее время на получение полимера с помощью трансгенной технологии непосредственно на растениях. Ориентир – снижение стоимости до уровня около 1 долл/кг. Ожидать практических результатов можно через несколько лет.

Работы по получению биополимеров с помощью трансгенных технологий начались 5-7 лет назад, но они были ограничены рамками получения ПГБ, причем выход конечного продукта оставался очень низким – около 3%. Для того чтобы биополимер мог конкурировать по цене с традиционными полимерами, его содержание в растениях должно составлять 20–50%. Существуют варианты трансгенной технологии, повышающие выход полимера до 7–14%, однако стабильность выхода отсутствует. В качестве перспективного метода предложен так называемый «мультигенный векторный» механизм, когда вводимые в растение гены образуют «квадропольную конструкцию». Он позволяет повысить выход полимера до 40%.

Наиболее подходящими «трансгенными» кандидатами для получения ПГА-биополимеров являются масличные культуры – подсолнечник, рапс, соя, которые в аэробных условиях производят большое количество требуемого химического вещества (субстрата), подвергаемого ферментации. Процесс получения ПГА-биополимера протекает в несколько этапов с участием на каждом этапе определенных ферментов, являющихся катализаторами химических превращений в клетках. Комбинируя различные субстраты и ферменты, а также параметры процесса – температуру и концентрацию кислорода, можно получить широкий спектр модификаций ПГА-биополимеров

Принципиально трансгенная технология позволяет снизить стоимость производства полимера, однако ассортимент получаемых сортов по сравнению с ферментационной технологией сужается.

В.П. Буряк

(Продолжение следует)

Biopolymers – the Present and the Future

V.P. Buriyak

Main types, properties and development prospects of biopolymers are discussed that in difference to traditional polymer plastic materials can decompose after usage under the influence of environmental factors into natural components like water, carbon dioxide, biomass, etc. thus contributing to solution of the environmental problems.

(To be continued)