

Н. Ш. Валеева, Г. Б. Хасанова

**БИОПОЛИМЕРЫ – ПЕРСПЕКТИВНЫЙ ВЕКТОР РАЗВИТИЯ
ПОЛИМЕРНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ***Ключевые слова: биополимеры, возобновляемые ресурсы, биотехнология.*

В статье рассмотрены новые направления, возможности и сферы применения биополимеров, произведенных из возобновляемых ресурсов. Биополимеры привлекают повышенное внимание из-за экологических проблем и истощаемости глобальных нефтяных ресурсов. Изучены возможности замены существующих полимеров на материалы на основе биополимеров.

Keywords: Bio-based polymers; Renewable resources; Biotechnologies.

This article reviews the recent trends, developments, and future applications of bio-based polymers produced from renewable resources. Bio-based polymers are attracting increased attention due to environmental concerns and the realization that global petroleum resources are finite. Bio-based polymers can replace existing polymers in a number of applications.

Биополимеры представляют собой материалы, которые получают из возобновляемых ресурсов и которые синтезируются живыми организмами, но несмотря на это, они все еще занимают незначительную часть общего мирового рынка пластика. В настоящее время она составляет менее 1%. Однако биополимеры, изготавливаемые из возобновляемого сырья, имеют большой рыночный потенциал; согласно оценкам, в 2020 г. их производство превысит 1,5 млн. тонн в год.

Для этого существует несколько причин.

Во-первых, с каждым годом постепенно нарастает дефицит органического минерального сырья – нефти и газа, из которого производят многие синтетические полимеры и, соответственно, растет цена на эти ресурсы, в то время, как биополимеры представляют собой экологически привлекательную альтернативу обычным пластмассам на основе нефти.

Во-вторых, во всем мире интерес к биополимерам в последние годы значительно вырос в связи с ухудшением качества окружающей природной среды. Известно, что биополимеры не только вносят существенный вклад в снижение зависимости от ископаемых видов топлива, но и оказывают положительное воздействие на окружающую среду через снижение выбросов диоксида углерода. Кроме того, широкое применение некоторых синтетических полимеров, например, полиэтилена, сопряжено с необходимостью их утилизации. Известно, что разложение обычного полиэтилена под воздействием света и кислорода может длиться не одну сотню лет, в силу чего утилизация полиэтиленовой упаковки и изделий из других синтетических полимеров – одна из глобальных проблем современности. Существующие способы переработки таких полимеров не совершенны, в связи с этим ряду стран пришлось ограничить их производство. Следовательно, создание и применение биологически разрушаемых полимерных материалов позволяет облегчить их

утилизацию и уменьшить тем самым загрязнение окружающей среды.

В связи с этим во всем мире существует потребность в замене сырья для производства полимеров, получаемого из нефти, на сырье из возобновляемых ресурсов. Такими источниками полимерного сырья становятся возобновляемые растительные ресурсы, прежде всего отходы лесопереработки и сельскохозяйственного производства.

Общая биомасса в биосфере Земли составляет ориентировочно 5000 млрд. тонн [1]. Ежегодно в процессе фотосинтеза в растениях образуется 1700-2000 млрд. тонн сухого органического вещества. Для образования такого количества органического вещества затрачивается 250-320 млрд. тонн углекислого газа и выделяется соответственно 150-200 млрд. тонн кислорода. Образуют эту биомассу три основных вида растительности: леса тропической и средней зон Земли, сельскохозяйственные культуры, морская растительность – водоросли. Кроме того, 8,7 млрд. тонн органического вещества в год дают сельскохозяйственные культуры (пищевые, специально выращиваемые для последующей переработки, а также многочисленные виды сельскохозяйственных отходов). Для сравнения добыча минеральных органических веществ (нефти, газа и каменного угля) составляет ориентировочно 1,8-2 млрд. т/год, или немногим более 1% от синтезируемой ежегодно биомассы [2].

Возобновляемые растительные ресурсы являются практически неисчерпаемым источником полисахаридов (целлюлозы, гемицеллюлозы, крахмала), которые микробиологически конвертируются в различные виды веществ и соединений.

Кроме *целлюлозы*, известной всем, из древесины извлекают *лигнин*. Лигнин обладает ультраструктурой, которую можно сравнить со структурой железобетона: если микрофибриллы целлюлозы по своим свойствам соответствуют арматуре, то лигнин, обладающий высокой

прочностью на сжатие, – бетону. Древесина лиственных пород содержит 20-30% лигнина, хвойных – до 50%.

Крахмал является уникальным биополимером, поскольку он встречается в природе в виде дискретных гранул. Крахмал является конечным продуктом фотосинтеза растений, имеется в изобилии в природе (пшеница, рис, кукуруза и картофель). Термические и механические свойства крахмала могут значительно отличаться и зависеть от таких факторов, как количество присутствующего в нем пластификатора. Важной областью применения крахмала являются текстильная промышленность, производство косметики и красок, фармацевтика, строительство. На основе крахмалсодержащих пластиков изготавливаются пленки, упаковка и бутылки для пищевых продуктов и др. изделия [3]. Все материалы на основе крахмала являются биоразрушаемыми в течение 6-12 месяцев. Как считают специалисты, в среднесрочной и долгосрочной перспективе крахмал будет играть все большую роль в производстве биоразлагаемых пластиков. Одной из ведущих компаний по переработке продуктов на основе крахмала является Novamont.

Среди полимеров на основе возобновляемого растительного сырья весьма перспективными является *полимолочная кислота* (полилактид). Полимолочная кислота (PLA) известна с 1845 года, но не представляла коммерческого интереса до начала 1990 года. Из нее получают пленку, волокно, листы для термоформовки, упаковку для пищевых продуктов, имплантанты для медицины. Полилактидные волокна устойчивы к атмосферным и другим эксплуатационным воздействиям, а в ряде случаев даже превосходят другие синтетические волокна. В США разработана специальная техника приготовления волокон, из которых шьют майки. Она легко впитывает пот, а также легко утилизируется (в компосте через три месяца майка превращается в углекислый газ и воду). В результате пластификации полилактид приобретает эластичность и может заменять полиэтилен, пластифицированный поливинилхлорид или полипропилен. Исходным сырьем для биохимического процесса служит крахмал (маисовый, кукурузный, картофельный, злаковый) или меласса, получаемая при производстве сахара из сахарной свеклы или сахарного тростника, а также некоторые другие растительные продукты. В настоящее время основным поставщиком PLA, который продается под маркой Ingeo, является Nature Works LLC (USA) (производственная мощность 100000 тонн/год).

Полигидроксиалканоаты (PHA) представляют собой семейство сложных полиэфиров. PHA – полимеры оксипроизводных жирных кислот природного происхождения – создаются за счет бактериальной ферментации сахаров растительного происхождения, таких как глюкоза. В качестве сырья используется целлюлоза,

растительные масла, органические отходы, твердые бытовые отходы и жирные кислоты в зависимости от конкретно требуемого PHA. PHA и его сополимеры широко используются в качестве биомедицинских материалов для имплантатов. Для этих полимеров зарегистрировано отсутствие цитотоксичности, иммунотоксичности, сенсibiliзирующего и гемолизирующего действия, аллергической реакции немедленного типа. Доказана биологическая совместимость PHA на клеточном, тканевом и организменном уровнях. В настоящее время крупнейшим производителем PHB и PHB-сополимеров является Tianan Biologic Material Co. (Китай).

Биополиэтилен. Полиэтилен (PE) является важным техническим полимером, традиционно получаемым из ископаемых ресурсов, производится путем полимеризации этилена под давлением, температурой, в присутствии катализатора. С ростом цен на нефть биополиэтилен, который имеет точно такие же химические, физические и механические свойства, производится в промышленных масштабах из биоэтанола, получаемого из сахарного тростника, сахарной свеклы, кукурузы, дерева, пшеницы и растительных отходов через бактериальный штамм и биологического процесса ферментации. Уже сегодня он широко используется в машиностроении, сельском хозяйстве, упаковке и др. из-за своей низкой цены и хорошей производительности. Крупнейшим производителем биополиэтилена (52% рынка) является Braskem (Бразилия).

Существует и другой, более экологичный источник биополимеров – это хитин, из которого построены защитные оболочки животных и грибов. Хитин – второй по распространенности биополимер после целлюлозы. Только морские ракообразные синтезируют его 10 млрд. тонн в год. Из хитина ракообразных, а также из продуктов микробиологического синтеза получают *хитозан*.

Широта спектра практического применения хитозана и огромное количество перспективных разработок в этой области определяются уникальным сочетанием ряда полезных свойств этого вещества: биосовместимостью (не вызывает отторжения в живых организмах); биodeградируемостью (разлагается под действием природных ферментов); бактериостатичностью (тормозит рост и размножение бактерий); высокой реакционной способностью (на его основе изготавливается ряд производных); превосходной сорбционной способностью (переходных и особенно тяжелых металлов, а также радионуклидов); иммуностимулирующей активностью; селективностью (способностью разделять некоторые металлы); способностью поглощать холестеринный комплекс и жиры низкой плотности. Уже сегодня хитозан используется в атомной промышленности (локализация утечек радиоактивных веществ); для детоксикации промышленных стоков, особенно связанных со сбросом тяжелых металлов; в сельском хозяйстве, текстильной и пищевой

промышленности, парфюмерии и косметике, для очистки воды.

Особенно впечатляют возможности хитозана в медицине и медицинской промышленности: лекарственные препараты пролонгированного действия; гемосовместимый бионейтральный рассасывающий шовный материал; ожого- и ранозаживляющие повязки; кровоостанавливающие губки; контактные линзы в офтальмологии; искусственная кожа, разработанная для лечения обширных ожогов, позволяет успешно бороться за жизнь человека при поражении более 75% кожных покровов; смеси моно-, поли- и олигомеров высокой чистоты действуют как ранозаживляющие, суставовосстанавливающие препараты и онкопротекторы; модифицированный хитозан высокой активности устраняет вредное воздействие химио- и лучевой терапии, улавливает ацетальдегид (антипохмельное действие), действует как уловитель холестерина и сахара (лечение диабета) [4].

По оценкам специалистов, в перспективе мировой рынок продукции из хитозана составит два-три млрд. долларов. В Японии хитозан производится уже 30 лет, и только сельское хозяйство ежегодно потребляет его 1800 тонн, в том числе для изготовления биоразлагаемых упаковочных материалов. В Корее из хитозансодержащих волокон шьют очень гигиеничное нижнее белье и рубашки. В США нити хитозана добавляют в белье для новорожденных. По мнению экспертов, через 20-30 лет хитозан войдет в нашу жизнь так же, как в свое время вошли полиэтилен или компьютер. Доходность и товарооборот хитозановой отрасли, по прогнозам, выше целлюлозно-бумажной.

Коллаген – наиболее распространенный белок в животном царстве и один из наиболее полезных биоматериалов из-за его биосовместимости, способности к биологическому разложению и слабой антигенности. Есть, по крайней мере, 27 типов коллагена, и все структуры служат одной и той же цели: помочь тканям выдерживать растяжение. Наиболее распространенными источниками коллагена является бычья и свиная кожа, а также кости крупного рогатого скота. Однако чаще при производстве коллагена используют в качестве сырья коллагенсодержащие отходы мясной, кожевенной и рыбной промышленности. Коллаген используется в качестве связующего в мясных продуктах, пленки для упаковки пищевых продуктов и медикаментов, носителя при производстве красок, искусственной кожи, геля для заживления ран, защитного покрытия электронных чипов, а также для покрытия бумаги.

Альгинат – линейный полисахарид, который в изобилии имеется в природе, так как синтезируется бурными водорослями и почвенными бактериями. Наиболее часто в промышленности используется альгинат натрия, так как это первый побочный продукт очистки водорослей. Примерный

годовой объем производства альгинатов в мире – около 38 000 тонн [3].

Альгинаты широко используются как загустители, стабилизаторы и гелеобразующие, пленкообразующие, или водно-связующие агенты в текстильной, фармацевтической и пищевой промышленности при производстве сварочных электродов и очистке воды, в медицине.

Итак, как показывает анализ, использование биосырья в химической отрасли – не новая концепция. Тем не менее, цена на нефть долгие годы была настолько притягательной, что было выгодно производство полимеров именно на ее основе, и биопродукты не были в то время приоритетными. Однако такие факторы, как ограничение и неопределенность в поставках ископаемого топлива, экологические соображения, новые технологические разработки, ускоряют сегодня на рынке продвижение биополимеров и биопродуктов. Чтобы масштабное производство биополимеров и других химических веществ из возобновляемых ресурсов стало реальностью, в ближайшее время необходимо решить следующие проблемы: управление сырьем, производительность производства материалов на биологической основе и их стоимость. Экономия за счет роста производства будет одной из главных проблем для производства биомономеров и биополимеров из возобновляемых источников. Строительство крупномасштабных заводов может быть трудным из-за нехватки опыта в новых технологиях и оценке баланса спрос/предложение. Чтобы сделать биотехнологии экономически жизнеспособными, необходимо обеспечить промышленности биосырьем, замена существующих методов высокоэффективными, выведение новых штаммов микроорганизмов/ферментов и разработка эффективных методов восстановления биомассы.

Здесь необходимо отметить, что производство биополимеров сопряжено с преодолением некоторых присущих им отрицательных качеств. Например, хрупкость характерна для изделий из целлюлозы и полигидроксibuтилата; плохая термопластичность и влажочувствительность свойственны полимерам на базе крахмала. Но тем не менее развитие науки и технологии в этой области идет быстрыми темпами.

В нынешнем производстве биополимеров акцент делается в основном на процессе изготовления биоверсий существующих мономеров и полимеров. Однако в последнее время предпринимаются попытки создания новых, более качественных и ценных биополимеров. Например, Nature Works LLC представила новые сорта PLA с более высокими термическими и механическими свойствами. Многие исследования в настоящее время проводятся в сфере создания различных полиамидов, полиэфиров, полигидроксисиланоксидов и т.д. с различными свойствами для использования в автомобильной, электронной промышленности, биомедицине.

Известные сегодня добавки для получения полимеров на основе нефтепродуктов и эти знания

могут быть использованы для разработки новых химических добавок для улучшения производительности и свойств биополимеров. Однако рынок добавок для биополимеров все еще очень небольшой, что мешает развиваться этому производству.

Выходом может стать применение наночастиц в качестве добавки для повышения качества биополимеров. Сочетание нанонаполнителей с биополимерами может улучшить их физические свойства, в том числе барьерность, огнестойкость, термостойкость, растворимость. Эти улучшения, как правило, достигаются при низком содержании наполнителя, и это нано-усиление является очень привлекательным способом создания новых функциональных биоматериалов для различных сфер применения.

Таким образом, сегодня существует реальная возможность замены обычных полимеров на биополимеры. Однако, несмотря на все достижения, все еще существуют некоторые недостатки, которые препятствуют широкой коммерциализации биополимеров. В первую очередь, это ограниченные возможности для их крупнотоннажного производства и высокая

стоимость по сравнению с синтетическими аналогами.

Однако следует учесть, что экономическая стоимость помимо цены продукта включает в себя также и затраты по утилизации и использованию. В этом смысле биоразлагаемые полимеры предпочтительнее: возобновляемые ресурсы, необходимые для их производства, более выгодны. Кроме того, высокая цена – явление временное, пока производство биополимеров не стало массовым и процесс их выпуска до конца не отлажен.

Литература

1. К.Е. Перепелкин, Химические волокна, 3, 1-15 (2004).
2. К.Е. Перепелкин, Технический текстиль, 18 (2008).
3. T. Helgerud, O. Gaserød, T. Fjreide, Imeson A (ed) Food stabilisers, thickeners and gelling agents, Wiley Blackwell, 50-72 (2009).
4. А.Ш. Закирова, Т.Н. Манахова, А.В. Канарский, З.А. Канарская, Вестник Казанского технологического университета, 6, 117-120 (2013)
5. Е.И.Кулищ, А.С.Шуршина, С.В.Колесов, Г.Е.Заиков, С.Н. Русанова, Вестник Казанского технологического университета, 11, 214-216 (2013)