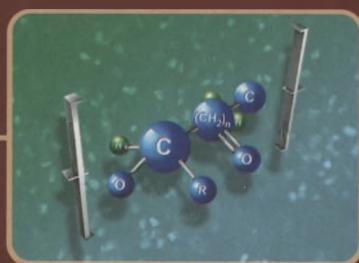
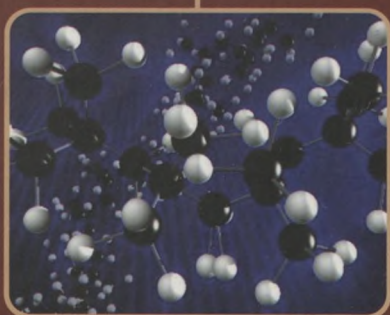


ББК
28.0
Б635

Т.Г. Волова, Ю.С. Винник,
Е.И. Шишацкая, Н.М. Маркелова

БИОМЕДИЦИНСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ РАЗРУШАЕМЫХ ПОЛИГИДРОКСИАЛКАНОАТОВ: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО- КЛИНИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ



2014

ИНСТИТУТ БИОФИЗИКИ СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РАН
СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
КРАСНОЯРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ ПРОФЕССОРА В.Ф. ВОЙНО-ЯСЕНЕЦКОГО

**Волова Т.Г., Винник Ю.С.,
Шишацкая Е.И., Маркелова Н.М.**

**БИОМЕДИЦИНСКИЙ
ПОТЕНЦИАЛ РАЗРУШАЕМЫХ
ПОЛИГИДРОКСИАЛКАНОАТОВ:
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-
КЛИНИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ**



Красноярск
«Версо»
2014

УДК 577.11:[61+57.08]

ББК 28.072.0

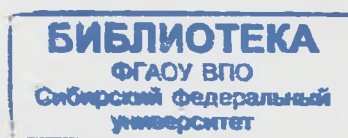
Б 63 Биомедицинский потенциал разрушаемых полигидроксиалканоев: экспериментально-клинические исследования / Т.Г. Волова, Ю.С. Винник, Е.И. Шишацкая, Н.М. Маркелова. – Красноярск : Версо, 2014. – 332 с.

ISBN 978-5-94285-118-7

Монография посвящена обобщению литературных источников и результатов авторов по медико-биологическим исследованиям природных разрушаемых биополимеров – полигидроксиалканоев (ПГА). Дано представление о потребностях и современных трендах в области материалов медицинского назначения, показаны место и потенциал полигидроксиалканоев, обобщены новые результаты авторов, полученные в ходе исследований ПГА. Уделено внимание перспективам применения ПГА для создания и применения пролонгированных лекарственных систем нового поколения, биоконструкций для решения задач клеточной и тканевой инженерии. Приведены примеры оригинальных результатов экспериментально-клинических исследований эффективности применения ПГА для реконструкции дефектов кожных покровов и костной ткани, в общей и абдоминальной хирургии.

Книга адресована биотехнологам, материаловедцам, медикам, а также преподавателям и студентам биологических и медицинских факультетов университетов.

535797



Рецензенты:

Григорьев Евгений Георгиевич – член-корреспондент РАН, доктор медицинских наук, профессор

Домбаев Георгий Циренович – член-корреспондент РАН, доктор медицинских наук, профессор

Пименов Евгений Васильевич – член-корреспондент РАН, доктор медицинских наук, профессор

ISBN 978-5-94285-118-7

© Т.Г. Волова, Ю.С. Винник, Е.И. Шишацкая, Н.М. Маркелова, 2014

© Институт биофизики СО РАН, 2014

© Сибирский федеральный университет, 2014

© Красноярский государственный медицинский университет им. проф. В.Ф. Войно-Ясенецкого, 2014

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	5
ВВЕДЕНИЕ	7
<i>Глава 1. ОСВОЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ – АКТУАЛЬНОЕ НАПРАВЛЕНИЕ КРИТИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ XXI ВЕКА</i>	9
1.1. Биопластики – новое направление материаловедения	14
1.2. Потребности медицины в новых функциональных материалах	27
1.3. Требования, предъявляемые к материалам медицинского назначения	39
1.4. Допуск новых биоматериалов и устройств к применению	44
1.5. Современный рынок материалов медицинского назначения	49
1.6. Области применения материалов медицинского назначения	65
<i>Глава 2. ПОЛИГИДРОКСИАЛКАНОАТЫ ПРИРОДНЫЕ РАЗРУШАЕМЫЕ БИОПОЛИМЕРЫ</i>	97
2.1. Характеристики ПГА: типы, синтез, свойства	98
2.2. Объемы производства и области применения ПГА	108
<i>Глава 3. ПОТЕНЦИАЛ ПОЛИГИДРОКСИАЛКАНОАТОВ ДЛЯ КОНСТРУИРОВАНИЯ НОСИТЕЛЕЙ КЛЕТОК И ТКАНЕВОЙ ИНЖЕНЕРИИ</i>	117
3.1. Пленочные опорные клеточные носители из ПГА различного химического состава	120
3.2. Исследование нетканых мембран, образованных ультратонкими волокнами, полученных методом электростатического формования, в качестве клеточных носителей	131
3.3. Исследование пригодности клеточных носителей, полученных из ПГА, для дифференцировки клеток-предшественников	143
<i>Глава 4. РАЗРУШАЕМЫЕ ПОЛИГИДРОКСИАЛКАНОАТЫ В КАЧЕСТВЕ ОСНОВЫ ДЛЯ ДЕПОНИРОВАНИЯ И ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ</i>	155
4.1. Долговременные лекарственные формы нового поколения	155
4.2. Потенциал разрушаемых полигидроксиалканоев для депонирования и доставки лекарственных средств	174
4.3. Биологическая совместимость и лекарственная эффективность микрочастиц, сконструированных из ПГА	176
<i>Глава 5. ПОТЕНЦИАЛ ПОЛИГИДРОКСИАЛКАНОАТОВ ДЛЯ РЕКОНСТРУКЦИИ ДЕФЕКТОВ КОЖНЫХ ПОКРОВОВ</i>	197
5.1. Потенциал микрочастиц из ПГА в качестве трансдермальной формы для лечения дефектов кожных покровов	202

5.2. Исследование эффективности применения пленочных раневых покрытий из разрушаемых ПГА для реконструкции модельных повреждений кожных покровов.....	213
5.3. Пилотные клинические исследования применения наноматриков, сформированных ультратонкими волокнами из ПГА, в качестве раневых покрытий в лечении поверхностных гнойных ран	219
Глава 6. ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ПГА ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ДЕФЕКТОВ КОСТНОЙ ТКАНИ.....	227
6.1. Экспериментальные исследования остеогенного потенциала ПГА	228
6.2. Результаты клинических исследований.....	240
Глава 7. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СЕТЧАТЫХ ЭНДОПРОТЕЗОВ С БИОСОВМЕСТИМЫМ ПОКРЫТИЕМ ИЗ ПГА.....	245
7.1. Перспективы и первые клинические результаты применения сетчатых эндопротезов, модифицированных покрытием из полигидроксикапролатов в герниологии	248
7.2. Экспериментальное обоснование применения эндопротезов, модифицированных покрытием из ПГА	251
7.3. Первые клинические результаты применения сетчатых эндопротезов, модифицированных ПГА-покрытием	261
Глава 8. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИМЕНИМОСТИ ПГА ДЛЯ КОНСТРУИРОВАНИЯ ПОЛНОСТЬЮ РЕЗОРБИРУЕМЫХ ЭНДОБИЛИАРНЫХ СТЕНТОВ	271
8.1. Возможности эндобилиарного стентирования и дренирования при механической желтухе опухолевой и неопухолевой этиологии	271
8.2. Экспериментальное обоснование применения трубчатых конструкций из ПГА в качестве эндобилиарных стентов.....	280
8.3. Первые результаты применения эндобилиарных стентов из ПГА у больных с нарушением проходимости внепеченочных желчных протоков	286
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	293
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	295

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

АКЭ	– асцитная карцинома Эрлиха
АСМ	– атомно-силовая микроскопия
ВЭЖХ	– высокоэффективная жидкостная хроматография
ГКИТ	– гигантские клетки инородных тел
ПЭНД	– полиэтилен высокой плотности
ДОКС	– дезоксорибимицин
ДСК	– дифференциальная сканирующая калориметрия
ДТА	– дифференциальный термический анализ
ЖК	– жирные кислоты
ИК	– инфракрасная спектроскопия
КОЕ	– колоние образующая единица
ЛВ	– лекарственное вещество
ЛП	– лекарственный препарат
ЛПС	– липополисахариды
ММСК КМ	– мезенхимальные стволовые клетки костного мозга
ММСК ЖТ	– мезинхимальные стволовые клетки жировой ткани
ПЗГБ	– поли-3-гидроксibuтират
ПЗГБ/ЗГВ	– сополимер 3-гидроксibuтирата/3-гидроксивалерата
ПЗГБ/ЗГГ	– сополимер 3-гидроксibuтирата/3-гидроксигексаноата
ПЗГБ/ЗГО	– сополимер 3-гидроксibuтирата/3-гидроксооктаноата
ПЗГБ/4ГБ	– сополимер 3-гидроксibuтирата/4-гидроксibuтирата
ПАВ	– поверхностно-активные вещества
ПВА	– поливинилацетат
ПВС	– поливиниловый спирт
ПГА	– полигидроксialканоаты
ПГА _{дц}	– длинноцепочечные ПГА
ПГА _{кц}	– короткоцепочечные ПГА
ПГА _{сц}	– среднецепочечные ПГА
ПД	– полидисперсность
ПДС	– полидиоксан
ПКМ	– полимерные композиционные материалы
ПЛ	– полилактид
ПМК	– полимолочная кислота

ПММА	– полиметилметакрилат
ПП	– полипропилен
ППК	– поли- <i>p</i> -ксилилен
ПЭ	– полиэтилен
ПЭВД	– полиэтилен высокого давления
ПЭГ	– полиэтиленгликоль
ПЭО	– полиэтиленоксид
ПЭПХГ	– полиэпихлоргидрин
ПЭТФ	– политетрафторэтилен
ПЭУВММ	– полиэтилен ультравысокого молекулярного веса
ПЭХГ	– полиэпихлоргидрин
ПЯЛ	– полиморфоядерные лимфоциты
РЭМ	– растровая электронная микроскопия
СКДЛ	– системы контролируемой доставки лекарственных средств
СОЭ	– скорость оседания эритроцитов
СПУ	– сегментированные полиуретаны
ТМЦ	– тетраметилцеллюлоза
ТРО	– торможение роста опухоли
ЭИ	– эффективность инкапсулирования
ЭПР	– электронный парамагнитный резонанс
ЭСФ	– электростатическое формование
ЯМР	– ядерно-магнитный резонанс
COGECA	– общий Комитет сельскохозяйственного сотрудничества в ЕС
COPA	– Комитет сельскохозяйственной организации в ЕС
DDS	– drug delivery systems
FDA	– Федеральная администрация по продовольствию и сельскому хозяйству США
GIA	– Global Industry Analysts
PHA	– polyhydroxyalkanoate

ВВЕДЕНИЕ

Создание экологически чистых материалов с полезными свойствами остается одной из ключевых проблем современности. Развитие науки и техники приводит к все более широкому внедрению в практику различных целевых продуктов, синтезируемых живыми системами. В последние годы все более актуальными становятся работы по биополимерам (полимерам биологического происхождения). Главной целью данного направления является поиск и изучение новых биополимеров и получение фундаментальной основы для конструирования биологических систем, синтезирующих полимеры с заданными свойствами.

Создание и изучение новых биосовместимых полимерных материалов, необходимых для современных реконструктивных медико-биологических технологий, – актуальная проблема биотехнологии. Значимость этого направления исследований связана с тем, что повышение эффективности лечения и качества жизни невозможны без внедрения в практику реконструктивной медицины революционных технологий с применением новых материалов высокой функциональности и специфичности, включая конструирование систем, способных воспроизводить функции биологических тканей. Несмотря на значительные успехи, достигнутые в последние годы, пока не удалось создать материалы, полностью совместимые с живым организмом. Основными факторами, сдерживающими широкое применение остро востребованных биodeградируемых полимеров, являются в принципе небогатый ассортимент и нерешенная проблема регулируемости деструкции и функционирования в живом организме.

Открытие и изучение полигидроксиканоатов (ПГА) – полиэфиров микробиологического происхождения – явилось значимым событием для биотехнологии новых материалов. ПГА по физико-химическим свойствам сходны с широко применяемыми и выпускаемыми в огромных количествах, но не разрушаемыми в природной среде синтетическими полимерами типа полипропилена. Помимо термopластичности, ПГА обладают биоразрушаемостью и биосовместимостью, а также оптической активностью, антиоксидантными свойствами, пьезоэлектрическим эффектом. Сферы применения этих полимеров потенциально широки и включают восстановительную хирургию, клеточную и тканевую инженерию, трансплантологию, фармакологию, а также легкую и пищевую промышленность, коммунальное и сельское хозяйство и др. Эти полимеры с конца 80 – начала 90-х годов активно исследуются научными коллективами во всех развитых странах. В сфере коммерциализации ПГА активно работают многие фирмы и промышленные компании, среди которых «Монсанто К°», «Metabolix Inc.», «Tepha», «Procter & Gambel» и др.

Исследования по разрушаемому полимерам в России пока не получили должного развития в целом. Относительно полигидроксиканоатов ситуация сегодня более чем скромная. ПГА в сфере внимания нескольких научных коллективов. Целенаправленные исследования этих перспективных полимеров (зарегистрированная марка ПГА различного состава и специализированных изделий – БИОПЛАСТОТАН) выполняются в тесном и плодотворном взаимодействии Института биофизики СО РАН и Сибирского федерального университета при сотрудничестве с институтами Сибирского отделения РАН, а также исследовательскими и медицинскими учреждениями. Обобщением результатов по различным аспектам биотехнологии ПГА, полученных к началу XXI века, стало издание представительной серии журнальных публикаций и монографических изданий [Шишацкий, Шишацкая, Волова, 2010; Волова, Шишацкая, 2011; Прудникова, Волова, 2012; Volova, 2004; Volova, Sinskey, Shishatskaya, 2013], включая первую отечественную монографию «Полиоксиканоаты – биоразрушаемые полимеры для медицины» [Волова, Севастьянов, Шишацкая, 2003].

Цель настоящего издания – показать современные мировые тренды в области этого класса биоматериалов, место и потенциал полигидроксиалканоатов, а также обобщить результаты экспериментально-клинических исследований, полученных в течение последних лет в Институте биофизики СО РАН, Сибирском федеральном университете и Красноярском государственном медицинском университете им. проф. Войно-Ясенецкого. В книге представлены результаты актуальных направлений современной биотехнологии, связанные с созданием долговременных систем депонирования и доставки препаратов и конструкций для клеточной и тканевой инженерии, и реконструктивной медицины. Приведены примеры оригинальных результатов экспериментально-клинических исследований эффективности применения ПГА для реконструкции дефектов кожных покровов и костной ткани, в общей и абдоминальной хирургии.

Успешное развитие этих работ обеспечено финансированием плановой тематики НИР Института биофизики СО РАН и Программой развития Сибирского федерального университета, поддержкой Министерства образования и науки РФ, Красноярского краевого фонда науки и инноваций, Программой Президента РФ для молодых кандидатов и докторов наук, Фондом содействия отечественной науке, Программой Президиума РАН «Фундаментальные науки – медицине», Программой интеграционных проектов Сибирского отделения РАН, Программой Министерства образования и науки РФ «Развитие потенциала высшей школы», мегагрантами Правительства Российской Федерации для государственной поддержки научных исследований, проводимых под руководством ведущих ученых в российских образовательных учреждениях высшего профессионального образования; создания инновационных структур в университетах РФ (Постановления Правительства РФ № № 219 и 220 от 9 апреля 2010 г.). Федеральной целевой программой «Развитие фармацевтической и медицинской промышленности Российской Федерации на период до 2020 г. и дальнейшую перспективу».

Авторы признательны своим коллегам – сотрудникам Института биофизики СО РАН, базовой кафедры биотехнологии Сибирского федерального университета – докторам наук Галине Сергеевне Калачевой, Светлане Владиславовне Прудниковой, кандидатам наук Наталье Олеговне Жила, Анастасии Владимировне Муруевой (Горевой), Елене Дмитриевне Николаевой, Алексею Григорьевичу Суковатому, Евгению Геннадьевичу Киселеву, Анатолию Николаевичу Бояндину, аспирантам и магистрам Анне Михайловне Шершневой (Кузьминой), Анне Алексеевне Шумиловой, Дарье Анатольевне Сырвачевой, Дмитрию Борисовичу Гончарову; коллегам – сотрудникам КрасГМУ им. проф. В. Ф. Войно-Ясенецкого, кандидатам медицинских наук – Хоржевскому Владимиру Алексеевичу, Яковлеву Андрею Викторовичу, Василея Екатерине Сергеевне, практическим хирургам Миллеру Сергею Владимировичу, Куконкову Валентину Александровичу, Белецкому Игорю Ивановичу, Мыльникову Алексею Борисовичу.

ОСВОЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ – АКТУАЛЬНОЕ НАПРАВЛЕНИЕ КРИТИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ XXI ВЕКА

Разработка и освоение новых, экологически чистых материалов, включающихся в биосферные круговоротные циклы, соответствует концепции экологически безопасного устойчивого промышленного развития. В «Повестке дня XXI века», принятой в 1991 г. на специальной конференции ООН по окружающей среде и развитию, акцентировано внимание на необходимость разработки и внедрения новых, экологически безопасных технологий и материалов [Повестка дня XXI века]. Связано это с тем, что охрана окружающей среды является неотъемлемым компонентом устойчивого развития. Помимо того что в результате активной хозяйственной деятельности в настоящее время под угрозой находятся все биотические и абиотические компоненты окружающей среды, в Повестке дня отмечается, что на фоне возрастания населения планеты во все более широком масштабе возрастает производство и потребление химических веществ. В связи с этим неуклонно увеличивается количество проблем, связанных с охраной окружающей среды. Несмотря на все возрастающие усилия по предотвращению накопления отходов и содействию их рециркуляции, масштабы ущерба, причиняемого окружающей среде в результате чрезмерного потребления, количество образующихся отходов и степень неустойчивого землепользования по-прежнему увеличиваются.

Среди провозглашенных Повесткой дня приоритетов программы обозначена необходимость «...предотвращения, прекращения и обращения вспять процесса деградации окружающей среды с помощью соответствующих методов использования биотехнологии и других технологий при одновременном обеспечении процедур безопасности как одного из неотъемлемых компонентов настоящей программы». Конкретные цели предусматривают скорейшее осуществление конкретных программ, содержащих конкретные задачи:

- 1) применение производственных процессов, предусматривающих оптимальное использование природных ресурсов на основе рециркуляции биомассы, регенерации энергии и минимизации производства отходов;
- 2) поощрение применения биотехнологий с уделением особого внимания биологическому восстановлению земельных и водных ресурсов, обработке отходов, охране почв, лесовосстановлению, лесонасаждению и восстановлению земель;
- 3) использование биотехнологий и биотехнологической продукции для сохранения целостности окружающей среды с целью обеспечения долгосрочной экологической безопасности.

Для успеха реализации целей, намеченных Повесткой дня XXI века, необходимо содействие и объединение усилий соответствующих международных и региональных организаций, частного сектора, неправительственных организаций, а также академических и научных учреждений, деятельность которых должна включать следующие направления:

- разрабатывать экологически безопасные альтернативные варианты производственной деятельности и совершенствовать производственные процессы, наносящие ущерб окружающей среде;

- разрабатывать практические методы минимизации спроса на экологически нерациональные синтетические химические вещества и максимального использования экологически устойчивой продукции, в том числе органической продукции;
- изыскивать пути сокращения образования отходов, обработки отходов перед удалением и использования материалов, поддающихся биологическому распаду;
- разрабатывать методы удаления веществ, загрязняющих окружающую среду;
- поощрять применение новых биотехнологий в интересах экологически устойчивого освоения минеральных ресурсов.

Глобальной экологической проблемой стало все возрастающее использование человеком синтетических пластмасс. Полимерные материалы необходимы для различных сфер человеческой деятельности; эти материалы стали неотъемлемой частью современной жизни, заменяя сегодня сталь, древесину и стекло. Термин «полимерные материалы» является обобщающим. Он объединяет три обширные группы синтетических пластиков, а именно: полимеры; пластмассы и их морфологическую разновидность – полимерные композиционные материалы (ПКМ), или, как их еще называют, армированные пластики. Общее для перечисленных групп то, что их обязательной частью является полимерная составляющая, которая и определяет основные термодеоформационные и технологические свойства материала. Полимерная составляющая представляет собой органическое высокомолекулярное вещество, полученное в результате химической реакции между молекулами исходных низкомолекулярных веществ – мономеров. Полимерами принято называть высокомолекулярные вещества (гомополимеры) с введенными в них добавками, а именно стабилизаторами, ингибиторами, пластификаторами, смазками, антирадами и т. д. Физически полимеры являются гомофазными материалами, они сохраняют все присущие гомополимерам физико-химические особенности. Пластмассами называются композиционные материалы на основе полимеров, содержащие дисперсные или коротковолокнистые наполнители, пигменты и иные сыпучие компоненты. Наполнители не образуют непрерывной фазы. Они (дисперсная среда) располагаются в полимерной матрице (дисперсионная среда). Физически пластмассы представляют собой гетерофазные материалы с изотропными (одинаковыми во всех направлениях) физическими макросвойствами.

Около 60 % всех синтетических пластиков, используемых в настоящее время для упаковки, – это полиэтилен, главным образом благодаря его низкой стоимости, но также благодаря его отличным свойствам для многих областей применения. Полиэтилен высокой плотности (ПЭНД – низкого давления) имеет самую простую структуру из всех пластиков, он состоит из повторяющихся звеньев этилена, $-(CH_2CH_2)_n$ –полиэтилен высокой плотности. Полиэтилен низкой плотности (ПЭВД – высокого давления) имеет ту же химическую формулу, но отличается тем, что его структура разветвленная $(CH_2CHR)_n$ –полиэтилен низкой плотности, в котором R может быть $-H$, $-(CH_2)_nCH_3$, или более сложной структурой с вторичным разветвлением.

Самым крупным направлением переработки пластмасс является производство тары и упаковки. Удельный вес этого сегмента в объеме потребления пластмасс сопоставим с показателями в Европе (38 %) и США (29 %). Наибольшим спросом на внутреннем рынке пользуется тара и упаковка из полиэтилена и полиэтилентерефталата. Следом идут упаковочные материалы на основе полипропилена, полистирола и поливинилхлорида. В России обеспечение спроса внутреннего рынка на тару и упаковку осуществляется в основном за счет отечественных производителей. Экспортная составляющая в суммарном спросе на продукт невелика. У рынка полимерной тары и упаковки есть дальнейшие перспективы развития, обусловленные как наращиванием объемов производства, так и улучшением качества продукции. Среднегодовые темпы роста внутреннего спроса на тароупаковочные материалы в РФ в перспективе до 2015 г. прогнозируются

на уровне 4,5 %. Рынок промышленных изделий из пластмасс является быстроразвивающимся, среднегодовые темпы роста потребления изделий производственного назначения составляют 12 %.

Области применения пластмасс широки (таблица 1.1) и включают практически все сферы человеческой деятельности.

Таблица 1.1.

Области применения пластиков [по данным: Фомин, Гузеев, 2001; Stein, 1992; Данные Международной ассоциации и рабочих групп по биоразлагаемым полимерам; Прогноз СОРА]

Сегмент рынка	Вид изделия	Области применения / Последствия применения
Упаковка	Пакеты, пленки Бутылки, поддоны, пластыри Дутая пленка Сетки, мешки	Пищевая упаковка Рециркуляция затруднена Короткая жизнь затариваемых продуктов
Fast Food	Посуда Столовые приборы Пробки, крышки Соломинки (трубочки) Стаканы	Возвращать – не всегда возможно или дешевле. Продукты часто биологически заражаются через контакт с пищей
Волокна/Текстиль	Одежда Технический текстиль Ткань	«Дышащая» ткань Осязательные свойства Блеск
Игрушки	Искусственные материалы Кирпичики и блоки Колышки для гольфа	Преимущества обучения Окружающая среда
Автомобилестроение	Коврики для машин, детали	
Быт	Мешки для отходов Волокно и нетканые материалы Предметы личной гигиены Флаконы для парфюмерно-косметических товаров, порошкообразных веществ, смазок и др. Колышки для гольфа Клейкие вещества, краски и покрытия	Короткая жизнь продукта Рециркуляция затруднена
Садоводство	Цветочные горшки Подпорки Торфяные мешки Удобрительные ленты Связующий материал	Желательно компостируемый Рециркуляция очень трудна из-за заражения Более низкая стоимость рабочей силы
Сельское хозяйство	Покрывающие пленки Всходозащитные пленки Ограничительные пленки	Овощеводство, садоводство
Медицина	Имплантаты Упаковка для медикаментов Операционные материалы Предметы гигиены Перчатки	Безопасное нахождение и разложение в теле Короткая жизнь продукта Одноразовый продукт
Другое	Фильтры Технологии компоновки захоронения Письменные приборы	Особенные (специфические) преимущества Снижение издержек Требования к компостируемости
Электроника	DVD, корпуса компьютеров Покрытия орг-, видео-, аудиотехники Корпусы мобильных телефонов	

Анализ современного состояния рынка изделий из пластмасс и прогноз его развития на перспективу позволяет заключить, что спрос на рынке изделий из полимерных материалов характеризуется стабильным ростом. По прогнозам, среднегодовые темпы роста спроса внутреннего рынка на период до 2015 г. на изделия из пластмасс составят 6,0–10,0 %. Синтетические полимеры (нейлон, полиэтилен, полиуретан) совершили революцию в нашем образе жизни, но их применение создает ряд проблем. Во-первых, синтетические полимеры получают из невозобновляемых ресурсов; во-вторых, применение не разрушаемых в природной среде пластиков и их накопление ведет к загрязнению окружающей среды и создает глобальную экологическую проблему. Объемы выпуска не разрушаемых в природной среде синтетических пластмасс, главным образом полиолефинов (полиэтиленов и полипропиленов), получаемых в процессах нефтеоргсинтеза, огромны, к настоящему моменту достигли 300 млн тонн в год и ежегодно возрастают примерно на 25 млн. тонн. При этом основная их часть складывается на свалках, так как повторной переработке в развитых странах подвергается не более 16–20 %.

В настоящее время для очистки окружающей среды от пластмассовых отходов активно разрабатываются два основных подхода: захоронение и утилизация. Захоронение пластмассовых отходов – это «бомба замедленного действия» и перекалывание сегодняшних проблем на плечи будущих поколений. Кроме того, под полигоны и свалки твердых бытовых отходов ежегодно отчуждается до 10 тыс. га земель, в том числе и плодородных, изымаемых из сельскохозяйственного оборота. Возможные пути сокращения гигантских отходов синтетических пластиков – это утилизация, которую можно разделить на ряд главных направлений: сжигание, пиролиз, рециклизация и переработка. Однако как сжигание, так и пиролиз отходов тары и упаковки и вообще пластмасс кардинально не улучшают экологическую обстановку. Более того, сжигание – это дорогостоящий процесс, к тому же еще и приводящий к образованию высокотоксичных, а также супертоксичных (таких, как фураны и диоксины) соединений. Повторная переработка пластмасс в определенной степени решает этот вопрос, но это требует значительных трудовых и энергетических затрат, так как для этого необходимы следующие действия: отбор из бытового мусора пластической тары и упаковки, разделение собранных отходов по виду пластиков, мойка, сушка, измельчение и только затем переработка в новое полимерное изделие.

Необходимость проведения мероприятий для рециклизации пластмассовых отходов, в особенности из тары и упаковки, в ряде стран закреплена законодательно. В странах ЕС законодательные инициативы и акты обязывают производителей пластмассовой упаковки использовать при этом до 15 % в качестве сырья вторичные пластмассы. Так, для Германии эта квота составляет 50 % и должна увеличиться до 60 %. Связано это с тем, что захоронение и сжигание не решают проблемы рецикла многомиллионных синтетических отходов, и их аккумуляция в биосфере грозит глобальной экологической катастрофой. Переход на новые типы материалов, которые разрушаются в природной среде естественным путем до безвредных продуктов, становится насущной проблемой. Переход на такие материалы в настоящее время становится все более предпочтительным по мере роста цен на нефть и другие виды нефтехимического сырья. Полимеры, получаемые из природного сырья или синтезируемые микроорганизмами (так называемые биополимеры или биопластики), в отличие от нефтепродуктов, практически не вносят вклад в пополнение парниковых газов и глобальное потепление. Одно из преимуществ использования биоразлагаемых полимеров на биооснове – возможность помочь обновить «углеродный цикл» или «реинкарнацию углерода». Полимеры из нефти также могут рассматриваться как возобновляемые, но пройдет более миллиона лет для превращения биомассы в ископаемые источники топлива, которые используются в качестве сырья в производстве пластика. Так как уровень потребления пластиков намного выше уровня восполнения ископаемых углеродсодержащих ресурсов, большой

дисбаланс существует в «углеродном цикле». Напротив, биodeградируемые полимеры на биооснове, полученные из возобновляемых растительных материалов и микробных биомасс, снова могут быть произведены и превращены в биомассу за сравнимые временные промежутки. Поэтому страны, развивающие это направление, автоматически освобождаются от квот на выбросы, налагаемых Киотским протоколом. Так, Евросоюз взял на себя обязательства с 2008 по 2012 г. сократить объем выбросов CO_2 в атмосферу на 8 % относительно уровня 1990 г. Аналогичное обязательство приняла на себя и Япония, в этот период она планировала сократить выбросы углекислого газа на 6 %.

В 2000 году ЕС принял стандарт EN 13432, регламентирующий требования к биоразлагаемым полимерам. По решению Европейской комиссии № 2001/524/WE стандарт приведен в соответствие с директивой № 94/62/WE. Стандарт внедряет критерии оценки процедуры, касающейся возможности естественного гниения биоразлагаемых синтетических материалов в компостных ямах, а также их обработку без присутствия кислорода (то есть рециклинг органических веществ, а не сжигание). Радикальным решением проблемы «полимерного мусора» является создание и освоение широкой гаммы полимеров, способных при соответствующих условиях биodeградировать на безвредные для живой и неживой природы компоненты. Именно биоразлагаемость высокомолекулярных соединений и будет тем приоритетным направлением, которое позволит исключить значительное число проблем «пластмассового мусора», возникающего при использовании полимерной тары и других изделий из полимеров.

Нельзя не подчеркнуть, что, помимо глобальной экологической проблемы, связанной с накоплением полимерных отходов, необходимость перехода на разрушаемые пластики, получаемые из возобновляемых источников, диктуется экономической ситуацией. Связано это с тем, что до 98 % мирового объема полимерных материалов производится из невозобновляемого ископаемого сырья – нефти, газа, продуктов переработки угля, запасы которых истощаются. На этом фоне необходимость перехода на новые типы материалов становится еще более востребованной. Следует отметить, что с увеличением объемов производства синтетических пластиков с каждым годом возрастают расходы на их утилизацию. Выявляются также негативные моменты от использования таких материалов для упаковки напитков и пищевых продуктов. Так, сравнительно недавно установлено, что ряд материалов, используемых, в частности, для производства пластиковых контейнеров, может стать причиной возникновения серьезных заболеваний, включая онкологические. Это связано с использованием бисфенола-А при изготовлении синтетической упаковки. Как заявили ученые Медицинской академии Бостона, это вещество со временем накапливается в организме человека. Согласно приблизительным подсчетам, каждый год во всем мире для упаковки пищевых продуктов и напитков производится 2,8 млн т бисфенола. В результате проведенных исследований последствий использования тары с применением бисфенола британские производители отказались от производства емкостей, содержащих бисфенол. Ранее исследователи пришли к выводу о том, что фталаты (эфиры фталевой кислоты), которые используются в производстве виниловой пищевой упаковки, медицинских трубок и детских игрушек, наносят вред развитию ряда функций у новорожденных мальчиков. Токсичное вещество 2-ЕНА обнаружено в полимерных крышках для детского питания учеными из университета Вюрцбург (Германия).

Поэтому в настоящее время все большее значение приобретают экологически чистые материалы, получаемые из возобновляемого сырья, источником которого служит биомасса растений и микроорганизмов. Биополимеры представляют собой продукты синтеза на основе сахарозы, крахмала, целлюлозы, лигнина, растительных масел и др. В течение «жизненного цикла» биополимеров (от синтеза до полной деструкции) образуется значительно меньше углекислого газа, чем у синтетических пластмасс из нефтехимического сырья.

1.1. Биопластики – новое направление материаловедения

Полимеры, получаемые в биотехнологических процессах или из сырья, синтезируемого биотехнологическим способом, называют биополимерами. Термином «биопластики» ассоциация IBAW обозначает биоразлагаемые полимеры, соответствующие стандарту EN 13432, а также полимеры на основе сырья из сельскохозяйственных культур, не являющихся биоразлагаемыми.

Производство полимеров на основе растительного сырья – это путь сбережения энергии. Например, в сравнении с полиэтиленом при производстве тонны биопластика экономится от 12 до 40 ГДж энергозатрат. Биоразлагаемые пластики из натурального сырья облегчают проблему захоронения, компостирования пластиковых отходов, в частности тарных материалов, имеющих весьма короткий жизненный цикл и составляющих значительную часть твердых бытовых отходов. Наконец, развитие «зеленых» технологий способствует развитию агропромышленного комплекса. Все это служит основанием для бурного роста интереса в мире к биополимерам и биотопливу. В США распространено выражение «thinking outside the oil barrel» – думать за пределами нефтяного барреля, для русского уха привычнее «вне нефтяной трубы». Потребности мирового рынка во всевозможных полимерных материалах и изделиях из них продолжают быстро расти, особенно это касается Китая, Индии и других стран Юго-Восточной Азии. В Европе спрос на пластики растет более медленными темпами, там идет в основном структурная перестройка элементов производства полимеров и изделий из них.

Оценка сложившейся ситуации по разработке и освоению биodeградируемых пластиков позволяет выделить три основных направления в этой области:

- получение пластмасс на основе воспроизводимых природных полимеров,
- придание биоразлагаемости широко используемым в настоящее время высокомолекулярным синтетическим материалам,
- синтез биоразрушаемых полиэфиров гидроксикарбоновых кислот.

Получение биопластмасс на основе природных биоразлагаемых полимеров типа крахмала, целлюлозы, хитозана или протеинов представляет собой, как правило, создание композиционных материалов с различными добавками. Так, для получения биоразрушаемой водорастворимой пленки из смеси крахмала и пектина в состав композиции вводят в качестве пластификаторов глицерин или полиоксиэтиленгликоль. Получаемые из таких композитов биоразлагаемые пленки используют в сельском хозяйстве и для упаковки. Для снижения себестоимости материалов такого типа, как правило, используют неочищенный крахмал, смешанный с поливиниловым спиртом, тальком и другими добавками. Водостойкие биоразлагаемые композиции получают из смеси эфиров крахмала и полиоксиалкиленгликоля. Биоразлагаемые подгузники, гигиенические подушечки, хорошо впитывающие жидкость, получают на основе гидрофильной композиции, содержащей деструктурированный крахмал, пропитанный сополимером этилена с виниловым спиртом и алифатическими полиэфирами. Пленка на основе такого материала обладает высокой прочностью, сохраняет свойства при выдержке при температуре 50 °C в течение 3 месяцев. Такая пленка используется в сельском хозяйстве для мульчирования и при упаковке пищевых продуктов. На основе крахмала фирма Biotec GmbH для различных областей применения производит компостируемые пластические массы (литьевой биопласт в виде гранул для литья изделий разового назначения; пеноматериалы для упаковки пищевых продуктов; гранулы для получения компостируемых раздувных и плоских пленок Biofle и др). Высокая экологичность и способность разлагаться в компосте при 30 °C в течение 2 месяцев с образованием благоприятных для растений продуктов распада делает применение таких материалов весьма перспективным. В качестве возобновляемого природного биоразлагаемого

начала при получении термопластов активно разрабатываются и другие полисахариды – целлюлоза и крахмал. Например, полимеры, полученные взаимодействием целлюлозы с эпоксидным соединением и ангидридами дикарбоновых кислот, полностью разлагаются в компосте за 4 недели. На их основе формованием получают бутылки, разовую посуду, пленки для мульчирования. Для придания более высокой биоразлагаемости материалам на основе сложных эфиров целлюлозы в композицию рекомендуется вводить полиэфир лимонной кислоты либо ацетат целлюлозы, частично переэтерифицированный 6-гидроксикапроновой кислотой. Компостируемые материалы, получаемые из смеси растительных и натуральных исходных продуктов, где основным компонентом является целлюлоза или ее производные, широко применяются в настоящее время в качестве исходного сырья для изготовления одноразовых изделий, для упаковки и предметов первой необходимости. В последнее время особое внимание разработчиков привлекают композиции, содержащие хитозан и целлюлозу. Из них получают биоразлагаемые пластики, пленку с хорошей прочностью и водостойкостью, когда в смеси содержится 10–20 % хитозана. Из тройной композиции – хитозан, микроцеллюлозное волокно и желатин – получают пленки с повышенной прочностью, способные разлагаться микроорганизмами при захоронении в землю. Природные белки или протеины также используются для получения биоразлагаемых пластмасс, предназначенных для упаковки сухой и влажной пищи и др. Для получения биоразлагаемого упаковочного материала пищевых продуктов, парфюмерии и лекарственных препаратов используют метакрилированный желатин, казеин, производные серина, кератиносодержащих натуральных продуктов. Так, фирмой Showa (Япония) разработан биодеструктурируемый термопластичный полимер для внешнего корпуса телевизоров и персональных компьютеров. В целом данное направление по использованию природных полимеров с целью создания биоразлагаемых пластиков интересно прежде всего тем, что ресурсы исходного сырья возобновляемы [Gerngross, 1995].

Второе направление ориентировано на придание свойства биоразрушаемости синтетическим полимерам, выпускаемым в огромных количествах, – полиэтилену, полипропилену, поливинилхлориду, полистиролу и полиэтилентерефталату. Названные синтетические полимеры и изделия из них при захоронении могут храниться «вечно», поэтому вопрос возможности придания им способности биоразлагаться чрезвычайно актуален. Для этого в структуру пластиков можно вводить молекулы, содержащие в своем составе функциональные группы, способствующие ускоренному фоторазложению полимера, получать композиции с биоразлагаемыми природными добавками, способными в определенной степени инициировать распад основного полимера, а также направленно синтезировать биodeградируемые пластические массы на основе промышленно-освоенных синтетических продуктов. К фоторазлагаемым полимерам относятся сополимеры этилена с оксидом углерода. Винилкетонные мономеры являются фотоинициаторами разложения полиэтилена и полистирола. Введение их в количестве 2–5 % в качестве сополимера к этилену или стиролу позволяет получать пластики со свойствами, близкими к полиэтилену или полистиролу, но способные к фотodeградации при действии ультрафиолетового излучения в пределах 290–320 нм. Светочувствительные добавки – дитиокарбамата железа и никеля – позволяют получать разрушаемые в почве пленочные материалы. С целью ускорения фото- и биоразложения из полиэтилена, полипропилена или полиэтилентерефталата в них вводят пульпу целлюлозы, алкилкетоны или фрагменты, содержащие карбонильные группы. Такие пленки сохраняются в течение 8–12 недель, прежде чем они начнут фото- и биоразлагаться. Следует однако отметить, что в последнее время проблема решения вопроса биоразлагаемости синтетических полимеров приемом введения в их состав природных компонентов

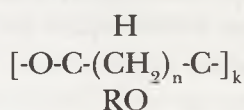
не находит существенного развития, о чем свидетельствует сокращение количества публикаций по данному вопросу. Приоритетным направлением получения биоразлагаемых синтетических пластиков в настоящее время является также синтез соответствующих полиэфиров и полиэфирамидов. Разлагаемые сополиэфиры получают на основе алифатических диолов и органических дикарбоновых кислот. На основе такого полиэфира в 1995 г. фирма «BASF» освоила полностью биоразлагаемый пластик марки «Ecoflex F», применяемый для изготовления мешков, сельскохозяйственной пленки, гигиенической пленки, для ламинирования бумаги. Механические свойства «Ecoflex F» сравнимы с полиэтиленом низкой плотности. Из него получают пленку с высокой разрывной прочностью, гибкостью, водостойкостью и проницаемостью водных паров. Он перерабатывается методом экструзии с раздувом и с охлаждением на валках, как полиэтилен низкой плотности, его способность к деформации позволяет получить тонкие пленки (менее 20 мкм), которые не требуют специальной обработки. Фирмой «BASF» также освоен выпуск биоразлагаемых пластиков на основе полиэфиров и крахмала. Начиная со второй половины 90-х годов фирма «BAYER AG» выпускает новые компостируемые биоразлагаемые в аэробных условиях термопласты ВАК-1095 и ВАК-2195 на основе полиэфирамида. Данный материал имеет высокую адгезию к бумаге, что позволяет широко использовать его для изготовления влаго- и погодостойкой упаковки, используемой в пищевой промышленности и в сельском хозяйстве. Другой алифатический полиэфирамид ВАК-2195 легко перерабатывается литьем под давлением. Он может содержать наполнители: целлюлозу, древесную муку, крахмал, придающие ему достаточную жесткость и прочность. С целью понижения стоимости материалов на основе полиэфиров и полиамидов фирмы используют для их выпуска имеющиеся свободные производственные мощности, а в качестве исходного сырья применяют хорошо освоенные промышленностью продукты. Переработка таких композиций в конечные изделия ведется на стандартном оборудовании. Указанным подходом можно в сжатые сроки освоить выпуск новых, экологически безопасных полимеров и в значительной степени решить задачу понижения цены биоразлагаемых пластиков, тем самым в значительной степени уменьшить проблему полимерного мусора из отходов тары и упаковки и сократить захоронения полимеров в землю. По данным фирмы «BASF», потенциальный рынок Западной Европы на компостируемые биодеструктурируемые материалы из полиэфирамидов, сополиэфиров и их смесей с крахмалом составляет 200 тыс. т/год. Прозрачный, с хорошей формуемостью биоразлагаемый сополиэфир для получения пленок, листов синтезируют полимеризацией с раскрытием цикла и перэтерификацией лактида с ароматическими полиэфирами на основе тере(изо)фталевой кислоты и алифатических диолов. В последнее время активно разрабатываются биоразлагаемые композиции, содержащие в своих составах как полиэфир-полиамидные, так и уретановые, карбонатные группы и в особенности фрагменты гидроксикарбоновых кислот. Это позволяет получать на их основе широкую гамму компостируемых изделий, обладающих высокими физико-механическими свойствами и приемлемой ценой. В настоящее время большинство крупных зарубежных компаний, работающих в области производства полимерной продукции, предлагают серию модификаций синтетических материалов, способных к биоразложению. Так, немецкая компания Bayer представила новый биоразлагаемый полиэфирамид, который имеет полукристаллическую структуру и производится с помощью литья под давлением. Сырье для его производства – гексамителен диамин, бутандиол и адипиновая кислота. Получаемая таким образом пленка обладает определенной степенью прозрачности. Она может быть полу- или полностью прозрачной. Процесс биологического разложения упаковки происходит в течение трех месяцев после контакта с бактериями и почвенными грибами. Этот материал предполагается использовать в производстве мешков для мусора, упаковки пищевых

продуктов, а также при выпуске одноразовой посуды. Американская компания «Easten Chemical» недавно приступила к производству сложного полиэфира «Eastar Bio CORE». Его также предполагается использовать как пищевую упаковку, в производстве мешков и пакетов для садоводческого и сельскохозяйственного назначения. Материал имеет полукристаллическую основу, хорошие свойства прозрачности, а его барьерные характеристики по кислороду выше, чем у полиэтиленовой пленки. При разложении этот вид упаковки разлагается на диоксид углерода, биомассу и воду – с той же скоростью, с какой разлагается обыкновенная газета. Швейцарская фирма «DuPont» объявила о коммерческом производстве материала «Biomax», представляющего собой гидробио-разлагаемый полиэфир. Обладая свойствами обычного полиэтилентерефталата, он лишь немного дороже в производстве по сравнению со своим химическим аналогом. Ряд компаний уже сейчас предлагают материалы, в которых можно регулировать параметры биоразложения. Например, британская компания «Symphony Environment Ltd» выпустила на рынок биополимер на полиэтиленовой основе, в котором степень разложения контролируется особыми добавками. В зависимости от количества и качества предварительно добавляемых веществ полное разложение упаковки может варьироваться в сроках от трех месяцев до пяти лет [Волова, Шишачкая, 2011; Прудникова, Волова, 2012].

Третье направление получения разрушаемых биопластиков ориентировано на производство полимеров на основе гидроксикарбоновых кислот. Анализ литературных источников по разработке биоразлагаемых полимеров за последние годы указывает на активное развитие этого нового направления. Полиэфиры на основе гидроксикарбоновых кислот (гликолевой, молочной, валериановой, масляной) разлагаются в природной среде под воздействием экзodeполимераз почвенной и водной микрофлоры, так как являются для нее субстратом роста. Для получения полиэфиров этих кислот используются их димерные производные – гликолиды, лактиды в случае гликолевой и молочной кислот, либо β -, γ - или ϵ -лактоны для остальных указанных кислот.

Сложные полиэфиры алифатических гидроксикарбоновых кислот различного строения привлекают внимание как материалы для создания изделий, используемых в различных областях, включая медицину и смежные области. Важной особенностью этих полимеров и изделий из них является их высокая биосовместимость и подверженность биodeградации через механизм биodeструкции макромолекулярной цепи, причем конечными продуктами распада полимеров во многих случаях являются безопасные для организма продукты, в том числе углекислый газ и вода. При развитии технологии их производства и удешевлении этих полимеров можно ожидать, что они могут стать перспективными для создания разрушающихся во внешней среде упаковочных материалов и других изделий, которые должны разрушаться по истечении срока эксплуатации.

В настоящее время известно около 100 полимеров алифатических гидроксикарбоновых кислот или их сополимеров различного строения (таблица 1.2). Наиболее исследуемыми являются низшие представители этой группы:

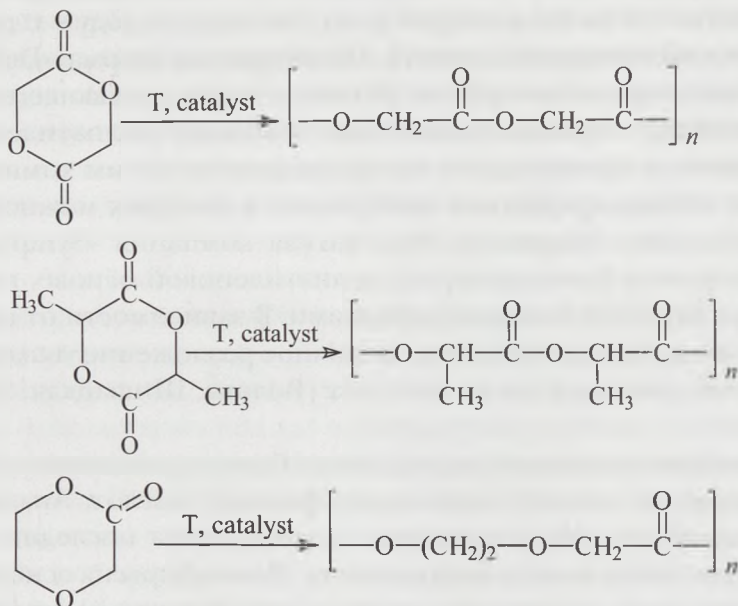


Степень полимеризации этих полимеров (n) в большинстве случаев колеблется в пределах 100–30.000.

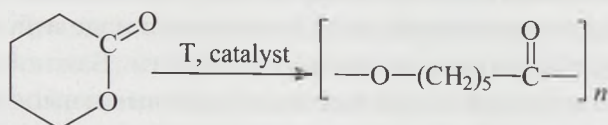
Важной особенностью полимеров алифатических гидроксикарбоновых кислот с разветвленной цепью является их оптическая активность, во многом определяющая свойства этих полимеров и их способность к биodeструкции.

Полимеры гидроксикарбоновых кислот могут быть получены биотехнологически как продукты ряда микроорганизмов, а также синтетическим путем.

В последнем случае полимеры получают ионной или гидролитической полимеризацией их 6-членных циклических диэфиров (например, гликолида и лактида) или лактонов, например, ϵ -капролактона (6-гексанолида):



К полимерам гидроксикарбоновых кислот примыкает полидиоксанон, получаемый синтетически полимеризацией п-диоксанона и образующий полимер 2-(2-гидроксиэтокси)пропионовой кислоты:



Одним из самых перспективных биodeградируемых пластиков для применения в упаковке в настоящее время является полилактид – продукт конденсации молочной кислоты. Это обусловлено прежде всего тем, что получение лактида возможно как синтетическим способом, так и ферментативным брожением декстрозы сахара или мальтозы, суслу зерна или картофеля. Полилактид в компосте биоразлагается в течение одного месяца, усваивается он также микроорганизмами морской воды. При соответствующей пластификации полилактид становится эластичным и имитирует полиэтилен, пластифицированный поливинилхлорид или полипропилен. Срок службы полимера увеличивается с уменьшением мономера в его составе, а также после ориентации, которая повышает прочность, модуль упругости и термостабильность. Несмотря на все перечисленные достоинства полилактида, широкое внедрение его как полимера бытового и технического назначения до последнего времени сдерживается небольшими объемами выпуска, низкой производительностью технологических линий и, как следствие, высокой стоимостью продукции. В связи с этим в настоящее время вопросам удешевления получаемой биоразлагаемой продукции уделяется значительное внимание. Активную работу в совершенствовании технологии производства молочной кислоты проводит американская фирма «Cargill Inc.», которая освоила выпуск биоразлагаемого

полимера «Есо-Plа», листы из которого сравнимы по ударопрочности с полистиролом. Покрытия и пленки отличаются высокой прочностью, прозрачностью, блеском, приемлемой температурой экструзии (более 200 °С), имеют низкий коэффициент трения. Фирмой «Cargill Inc.» в результате проведенных работ освоено производство полилактида ферментацией декстрозы кукурузы мощностью до 6 тыс. т/год, а в перспективе планируется расширить производство до 50–150 тыс. т/год и снизить стоимость полилактида с 250 до 2,2 \$ США за кг. Для удешевления полимера молочной кислоты японской фирмой Mitsui Toatsu освоена опытно-промышленная установка получения полилактида в одну стадию. Образующийся продукт представляет собой термостойкий полимер со свойствами, лучшими, чем пластик, полученный по двухстадийному процессу. При этом цена нового материала составляет 4,95 \$ США/кг.

Наряду с полилактидами и полигликолидами, из полиэфиров, способных к биоразложению, особое место занимают в настоящее время полимеры гидроксипроизводных жирных кислот микробиологического происхождения, так называемые полигидроксисилканоаты (ПГА). Интерес к полигидроксисилканоатам растет с конца 80-х годов. Это новый класс природных полиэфиров, которые не подвержены быстрому небιологическому гидролизу, при этом их свойства (молекулярный вес, кристалличность, механическая прочность и разрушаемость) могут существенно варьировать. Полигидроксисилканоаты перспективны для применения в пищевой промышленности (упаковочный и антиоксидантный материал), сельском хозяйстве (обволакиватели семян, удобрений, пестицидов, разрушаемые пленки, тара для тепличных хозяйств) и др. сферах, включая медицину и фармакологию. Физико-химические свойства полигидроксисилканоатов, разнообразие и возможность получения на их основе композитов с различными материалами выдвигают данные полимеры в разряд наиболее перспективных материалов XXI века.

Таблица 1.2.

Полиεфиры алифатических гидроксикарбоновых кислот

Элементы строения	Название по системе Chemical Abstracts	Другие применяемые названия
$n = 0R = H$	Поли[окси(1-оксо-1,2-εтандиил)]	Полигликоид, Полигидроксиацетат, Полигидроксиεтанoат
$R = CH_3$	Поли[окси(1-оксо-2-метил-1,2-пропандиил)]	Полилактид, Поли(2-гидроксипропионат)
$n = 1R = CH_3$	Поли[окси(1-оксо-2-метил-1,3-бутандиил)]	Поли(3-гидроксibuтират), Поли(β-гидроксibuтират)
$n = 1R = C_2H_5$	Поли[окси(1-оксо-2-εтил-1,3-бутандиил)]	Поли(β-гидроксивалерат), Поли(3-гидроксипεтанoат)
$n = 2R = H$	Поли[окси(1-оксо-1,4-бутандиил)]	Поли(γ-гидроксibuтират), Поли(4-гидроксibuтират)
$n = 2R = CH_3$	Поли[окси(1-оксо-2-метил-1,4-бутандиил)]	Поли(γ-гидроксивалерат) Поли(4-гидроксивалерат)
$n = 3R = H$	Поли[окси(1-оксо-1,5-пεтандиил)]	Поли(δ-гидроксивалерат) Поли(5-гидроксивалерат)
$n = 4R = H$	Поли[окси(1-оксо-1,6-гександиил)]	Поли(6-гидроксикапроат), Поли(ε-гидроксикапроат), Поли(6-гидроксигексанoат)

Биоразлагаемые полимеры, особенно полученные из биологических источников, в силу достаточно высокой стоимости пока не играют значительной роли на мировом рынке пластмасс (рис. 1.1).

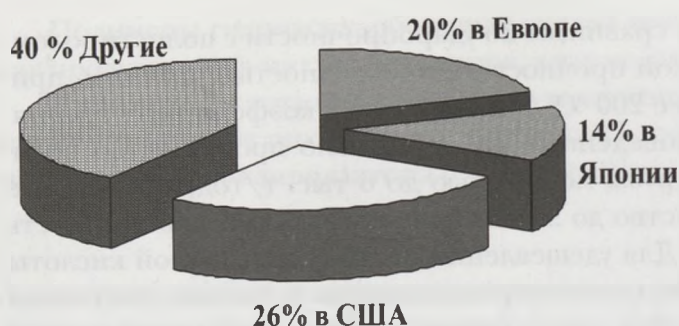


Рисунок 1.1.

Мировой рынок разрушаемых биопластиков (начало XXI века)

Европейские страны с самым большим потреблением – это Германия, Англия, Франция, Италия и Нидерланды. Бельгия, Норвегия, Австрия, Испания, Швейцария ориентированы сегодня также на создание индустрии биопластиков, и эта тенденция расширяется. В этом секторе отмечается непрерывный рост: по оценкам IBAW (Международная ассоциация производителей и потребителей биопластиков), европейское потребление биопластиков практически удваивается ежегодно. Благодаря стремлению решить экологические проблемы, а также снизить зависимость полимерной отрасли от ископаемых сырьевых продуктов, цены на которые постоянно растут, рынок биополимеров активно расширяется. Наибольший рост мирового рынка биоразлагаемых полимеров, согласно прогнозам аналитиков, ожидается в течение ближайших 5 лет. Особенно динамично развитие рынка в Великобритании, Италии и Нидерландах. В Японии к 2010 г. произошло увеличение объемов производства разрушаемых пластиков до 200 тыс. т, подобных «тойотовскому» (производимому из крахмала); в н. вр. в Японии выпускают 20 тыс. тонн, но производство можно увеличить до 30 млн тонн в год – это пятая часть мировой потребности страны. Интерес к биопластику на рынке США также растет достаточно быстро. По исследованиям Freedonia group, в данном секторе рынка увеличение спроса составляет 20% ежегодно и объемы выпуска составили к 2010 г. порядка 185 тысяч тонн. Объем мирового производства полимеров вырос со 180 до 258 млн т за период 2005–2010 гг. Таким образом, практически пропорционально увеличатся объемы полимерных отходов, только часть которых поступает на вторичную переработку, а в основном они скапливаются на полигонах захоронения или несанкционированных свалках (по обочинам дорог, в оврагах и на берегах рек). Согласно прогнозу, доля биополимеров за тот же период вырастет с 1,5 % до 4,8 %, в абсолютных цифрах – с 4 до 12,5 млн т. Свою оценку дала компания «Toyota», по прогнозам которой, в связи с ростом интереса к возобновляемым источникам сырья, к 2020 г. четверть мирового рынка пластмасс будет приходиться на биопластики. Мировое потребление биоразлагаемых материалов в 2001–2003 гг. удвоилось и достигло 40 тыс. тонн. По прогнозам, эта тенденция сохранится и в будущем, особенно с учетом постоянно растущих цен на нефть. В опубликованном докладе Института перспективных миссий о разлагаемых полимерах на биологической основе говорится, что к 2020 г. на долю этих материалов будет приходиться порядка 5 %. Однако потенциал биопластиков, включая объемы выпуска и сферы применения, в основном зависит от стоимости. СОРА (Комитет Сельскохозяйственной Организации в Европейском Союзе) и СОГЕГА (Общий Комитет Сельскохозяйственного Сотрудничества в Европейском Союзе) провели оценку потенциала биопластиков и наиболее перспективные секторы их применения европейской экономикой (рис. 1.2). Следует отметить, что применение биополимеров наталкивается на необходимость преодоления присущих некоторым из них ряда негативных качеств. Например, для изделий из целлюлозы характерна