

Национальный центр научно-технической информации

---

*М. С. Тасекеев, Л. М. Еремеева*

---

**ПРОИЗВОДСТВО БИОПОЛИМЕРОВ  
КАК ОДИН ИЗ ПУТЕЙ РЕШЕНИЯ  
ПРОБЛЕМ ЭКОЛОГИИ И АПК**

*Аналитический обзор*

Алматы 2009

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение .....	5
<b>1. Полимеры, биополимеры и анализ существующих моделей их производства .....</b>	<b>7</b>
1.1. Что такое полимеры? .....	8
1.2. Что такое биополимеры? .....	16
1.3. Упаковочные материалы из биоразрушающихся полимерных композиций .....	38
1.4. Фундаментальные исследования в области биополимеров (на примере крахмала, полилактата, ксантана, хитина и хитозана) .....	46
<b>2. Индустрия упаковок на основе биополимеров .....</b>	<b>49</b>
2.1. Применение активных пленок .....	56
<b>3. Строительные материалы на основе биополимеров .....</b>	<b>60</b>
<b>4. Строительные материалы на основе древесно-полимерной композиции .....</b>	<b>69</b>
4.1. Прогноз развития рынка ДПК .....	78
<b>5. Успехи и достижения мирового рынка биополимеров .....</b>	<b>80</b>
<b>6. Мировые принципы производства биополимеров .....</b>	<b>100</b>
6.1. Тенденции развития мирового рынка биополимеров ...	102
6.2. Перспективы и прогноз .....	104
6.3. Обзор возможностей развития рынка биополимеров ..	117
6.4. Маркетинговые стратегии развития производства биополимеров .....	119
<b>7. Необходимый комплекс мер для организации производства биополимеров в Казахстане .....</b>	<b>121</b>
7.1. Программный подход .....	129

<b>8. Основные предпосылки развития производства биополимеров в Казахстане</b> .....	134
8.1. Производственные процессы .....	135
8.2. Новые возможности для АПК .....	138
8.3. Рынок растительного сырья .....	140
8.4. Логистика и маркетинг .....	150
<b>9. Наиболее приемлемые модели производства биополимеров в Казахстане</b> .....	152
9.1. Производство биоразлагаемых адгезивных материалов .....	156
<b>10. Крахмал и его производные</b> .....	161
10.1. Влияние воды и пластификаторов на свойства крахмала .....	163
<i>Заключение</i> .....	182
<i>Рекомендации</i> .....	191
Глоссарий .....	192
<i>Справка</i> .....	194
<i>Литература</i> .....	195

**УДК 577.32**

**ББК 24.7**

**Т 23**

**Тасекеев М. С., Еремеева Л. М.**

**Т 23** Производство биополимеров как один из путей решения проблем экологии и АПК: Аналит. обзор. - Алматы: НЦ НТИ, 2009. - 200 с.

Настоящий аналитический обзор публикуется с целью обратить внимание на совершенно не исследованную в нашей стране сферу деятельности, а именно производство и внедрение биополимерной продукции.

В обзоре рассмотрены объемы производства и потребления биополимеров в мире, а также темпы роста. Прослеживаются ценовая политика и дальнейшие тенденции развития рынка биополимеров. Проведен анализ законодательной базы и возможностей государственной поддержки производителей биополимеров в различных странах мира.

Освещены основные сферы потребления и мировые компании-производители биополимеров. Предложена классификация видов готовой продукции, начинающей конкурировать на рынке изделий из синтетических пластмасс и полимеров.

Обоснованы пути развития производства биополимеров в Казахстане, необходимость законодательной и государственной поддержки производства и широкого внедрения. Определена сырьевая база из возделываемых сельскохозяйственных культур и использование потенциала дикорастущих видов возобновляемых ресурсов, произрастающих на территории республики.

Казахстан имеет все основания занять достойное место в бурно развивающейся мировой биополимерной индустрии. Развитие отечественной биополимерной промышленности - это новый шаг страны, идущей по инновационному пути развития и внедряющей последние достижения мировой науки в производство.

Табл. 20. Ил. 16. Библиогр. 92.

**1706000000**  
**00(05)-09**

**УДК 577.32**  
**ББК 24.7**

**ISBN 978-601-258-010-5**

© НЦ НТИ, 2009

**М. С. Тасекеев**  
**Л. М. Еремеева**

## **ПРОИЗВОДСТВО БИОПОЛИМЕРОВ КАК ОДИН ИЗ ПУТЕЙ РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМ ЭКОЛОГИИ И АПК**

*Свыше 4 трлн полиэтиленовых пакетов в год  
используется по всему миру.  
Только в США доля неразлагаемых отходов ПМ  
каждый год увеличивается  
почти на 12 млн т*

### **ВВЕДЕНИЕ**

**В**сего 3-5 лет тому назад обсуждение темы биоразлагаемых полимеров и производство биотоплива на постсоветском пространстве, и особенно в Казахстане, казалось совершенно иллюзорным. К великому сожалению, в нашей стране эта иллюзорная картина сохраняется. Произошедший резкий рост цен на углеводороды и нынешний невероятный обвал привели к тому, что биологическое сырье для производства пластиков сегодня выглядит вполне конкурентоспособным (цены на сельскохозяйственное сырье и продукты его производства, не столь подвержены мировым колебаниям).

А пока казахстанские разработчики пластмасс, финансово-промышленные компании и госхолдинги находятся в «летаргическом сне», в развитых странах Запада (Германии, США, Франции и т.д.) достигаются все более значительные успехи в создании новейших пластических материалов на базе растительного сырья. По техническим характеристикам эти материалы сегодня ни в чем не уступают традиционным.

В данном аналитическом исследовании приводятся достижения мирового научного прогресса в области биоразлагаемых полимеров. Рассматриваются последние разработки, дающие в ближайшем будущем реальную альтернативу общеизвестным пластмассам.

В настоящее время основным сырьем для производства большинства полимеров и пластмасс является сырая нефть, запасов которой при современном уровне ее потребления хватит до 2050 г. С тем, что запасы нефти на нашей планете рано или поздно иссякнут, согласны все, спор идёт лишь о том, как скоро это произойдёт. По официальным данным, запасов нефти в России хватит еще на 22 года, в Казахстане - на 40 лет, в Кувейте - на 100 лет. Ну а другие страны, не столь богатые природными ресурсами, уже сейчас вынуждены думать о своем будущем. Поэтому скачки вверх и падение цены на нефть и газ – это объективная реальность. Именно эта реальность побудила инженеров и конструкторов всего мира всерьёз взяться за разработку таких технических решений, которые позволили бы, если и не совсем вытеснить ископаемые энергоносители, то по крайней мере сократить их потребление за счёт всё более широкого использования возобновляемых энергоресурсов. Однако нефть - это не только бензин, мазут и прочие виды топлива, это ещё и сырьё для химической индустрии, выпускающей поистине гигантский ассортимент продукции, в том числе и бытового назначения. На производство таких изделий, как пластиковая плёнка для теплиц или, скажем, пластмассовые бутылки и пакеты, расходуется изрядная доля невозобновляемых запасов нефти. Мало того, поскольку эти изделия практически не поддаются биологическому разложению, они требуют дорогой и сложной утилизации, в противном случае они попросту засорят окружающую среду на много столетий вперёд.

Поэтому исключительно актуальными представляются разработка и совершенствование технологий производства биополимеров. Тем более, что такое решение напрашивается само собой, ведь именно такие процессы и происходят в живой природе, образуемые растениями целлюлоза и крахмал с химической точки зрения являются полимерами. Сегодня в мире уже производятся биопластмассы, практически ни в чём не уступающие обычным. Однако широкого распространения они пока не получили.

# 1. ПОЛИМЕРЫ, БИОПОЛИМЕРЫ И АНАЛИЗ СУЩЕСТВУЮЩИХ МОДЕЛЕЙ ИХ ПРОИЗВОДСТВА

---

**О**бъемы 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), 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 некоторых странах (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, в том числе 17 % - сжигаются, 28 % - подвергаются вторичной переработке и компостированию и 55 % - остаются на свалках, т. е. доля неразлагаемых отходов ПМ каждый год увеличивается почти на 12 млн т.

В последние годы возрос интерес к материалам на основе природных полимеров, таких, как крахмал и хитин, структура которых позволяет им участвовать в круговороте веществ и поэтому быть экологически безопасными.

Проблемы и перспективы создания биоразлагаемых полимерных материалов рассмотрены в данной работе. Показано, что создание таких материалов наиболее перспективно, особенно, если мы озабочены

проблемами экологии и здоровья человека, и экономически выгодно, если думать о дополнительных финансовых поступлениях в казну страны. Делается акцент на то, что производство природных полимеров должно осуществляться из воспроизводимых ресурсов. Иными словами, исходным материалом должны служить возобновляемое растительное сырье и отходы сельскохозяйственного производства (сельского хозяйства). Как и каждое новое дело - это требует финансовых издержек. Помимо финансирования должны быть разработаны стратегия и концепция развития или отдельной биополимерной отрасли, или в комплексе со стратегией развития нефтехимической, биотопливной, сельскохозяйственной или нефтегазовой индустрии. Для начала производства биополимеров необходимо учитывать 4 основных фактора: политический, экономический, социально-экологический и технологический.

### 1.1. ЧТО ТАКОЕ ПОЛИМЕРЫ?

**П**режде чем перейти к обсуждению моделей производства биополимеров, мы хотели бы дать общее понятие о самих полимерах - что это такое, сколько их и каковы сферы применения. Только поняв сложность их производства и имея общее представление о химии полимеров, можно рассуждать о более сложных и инновационных видах - о биополимерах, которые, в свою очередь, не отличаются простотой ни в производстве, ни в использовании, хотя сферы потребления их как товара растут с каждым годом.

Полимеры (гр. *polymeres* - «состоящий из многих частей», «многообразный»), это химические соединения с высокой молекулярной массой (от нескольких тысяч до многих миллионов), молекулы которых (макромолекулы) состоят из большого числа повторяющихся группировок (мономерных звеньев). Атомы, входящие в состав макромолекул, соединены друг с другом силами главных и (или) координационных валентностей.

По происхождению полимеры делятся на природные (биополимеры), например белки, нуклеиновые кислоты, смолы природные и синтетические, например полиэтилен, полипропилен, феноло-формальдегидные смолы. Атомы или атомные группы могут располагаться в макромолекуле в виде открытой цепи или вытянутой в линию последовательности циклов (линейные полимеры, например каучук натуральный); цепи



с разветвлением (разветвленные полимеры, например амилопектин); трёхмерной сетки (сшитые полимеры, например отверждённые эпоксидные смолы). Полимеры, молекулы которых состоят из одинаковых мономерных звеньев, называются гомополимерами, например поливинилхлорид, поликапроамид, целлюлоза. В зависимости от состава основной (главной) цепи полимеры делятся на: гетероцепные, в основной цепи которых содержатся атомы различных элементов (чаще всего углерода, азота, кремния, фосфора) и гомоцепные, основные цепи которых построены из одинаковых атомов. Из гомоцепных полимеров наиболее распространены карбоцепные полимеры, главные цепи которых состоят только из атомов углерода, например полиэтилен, полиметилметакрилат, политетрафторэтилен. Примеры гетероцепных полимеров – полиэфиры (полиэтилентерефталат, поликарбонаты и др.), полиамиды, мочевино-формальдегидные смолы, белки, некоторые кремний-органические полимеры. Полимеры, макромолекулы которых наряду с углеводородными группами содержат атомы неорганических элементов, называются элементоорганическими. Отдельную группу полимеров образуют неорганические полимеры, например пластическая сера, полифосфонитрилхлорид.

В бытовом смысле полимеры – это упаковочные пленки, которые присутствуют в нашей жизни повсеместно: в них упакованы многие продукты питания, канцелярские товары, одежда, из пленок сделаны пакеты и мешки. Доказано, что рынок полимерных пленок и листов – наиболее важный сектор потребления пластиковой упаковки (около 25 % всего пластика), который продолжает расти.

#### **Мотивы использования пленок:**

- **Технические:** обладают исключительным соотношением внешний вид/вес, располагая к тому же возможностями по герметизации, защите от проникновения газов, влаги и химических смесей. Пленки позволяют наносить на товары печать и информирующие потребителя надписи. Они выглядят эстетично и легки по весу.

- **Экономические:** могут производиться в массовом порядке по низким ценам, и особенно хороши для производства упаковки небольшими партиями.

- **Эстетические:** могут придать товару внешнюю привлекательность и предложить широкие возможности по дизайну – для нанесения рисунков и надписей.

## **Экономический обзор**

Из этих, на первый взгляд простых материалов можно получить много различных видов продукции, начиная от общих однослойных покрытий из полиэтилена, и заканчивая многослойными высокотехнологичными материалами из специальных пластиков или гибридов пластика/металла.

Как правило, даётся общая информация по пленкам и листам, иногда сюда включают также и данные о пакетах и мешках. Следовательно, нижеследующая статистика не на 100 % точна:

- 38 % всей продукции из пластика - это упаковка, а пленки занимают долю в более чем 25 % всего пластика;
- 70 % пленок в Европе сделано из полиэтилена;
- 76 % из LDPE и LLDPE превращены в пленки.

Для технических и специальных полимеров, трансформированных в пленки, статистика практически отсутствует. Ситуация описывается по-разному, если речь идет о весе или о ценности материалов. Например, по продажам рынок Северной Америки выглядит следующим образом:

- 5,2 млн т на \$10 млрд. потребительских пленок показывают среднюю цену \$ 1,9 дол. за 1 кг;
- 591000 т для \$ 3,6 млрд. высокотехнологичных пленок демонстрируют среднюю стоимость \$ 6,1 за 1 кг;
- 95 % пленок сделаны из нейлона, полиэстера и полиолефинов;
- 5 % пленок сделаны - из PC, PMMA, PEN, LCP, PEEK, PEI, PSU, PI, PTFE. (последние перечисленные материалы не используются в упаковке).

Различные виды пленки (стрейч и термоусадочная пленка) используются для упаковки пищевых продуктов, непивцевой продукции, а также в качестве неупаковочных материалов.

Пленка в пищевой отрасли используется:

- В качестве пакетов в супермаркетах для упаковки хлеба и хлебобулочных изделий, овощей.
- Для обертывания подносов при доставке продуктов питания в учреждения.
- Как «пакет-в-коробке» (например, для вина).
- Пакеты, содержащие пищу для моментального приготовления.

- Упаковка для конфет и кондитерских изделий.
- Вкладыши в картонные ящики.
- Упаковка для птицы, морепродуктов.

Непищевое использование упаковочной пленки:

- Мешки для транспортировки и морских перевозок.
- Обертывание.
- Конверты.
- Воздушно-пузырчатая пленка.
- Рамочные пакеты, стеллажи.

Стрейч (растягивающаяся) и термоусадочная упаковка:

- Стрейч-пленка - это эластичная пленка, которая может принимать форму конкретного товара. Используется для сохранения свежести таких продуктов, как мясо, а при перевозках - для дополнительной защиты паллет и картона. Обычно изготавливается из LDPE, LLDPE и PVC.

- Термоусадочная пленка (из полипропилена, LDPE, LLDPE) характеризуется степенью усадки. Ею оборачивают продукцию, затем запечатывают и усаживают нагреванием для придания формы содержимого продукта. Термоусадочная пленка может использоваться для групповой упаковки, для сохранения целостности паллет, упаковки журналов и бумаг, музыкальных дисков и кассет.

Спектр использования пленок не для упаковочной индустрии очень широк:

- в сельском хозяйстве;
- в качестве барьеров для воды и влаги в конструкциях стен, крыш и потолков, в фундаменте зданий;
- защитная одежда;
- медицинские пленки;
- чехлы для одежды, пленки для домашнего хозяйства, пакеты самообслуживания в магазинах;
- одноразовые подгузники.

**Прогноз развития рынка.** Оценивая будущее данного рынка, стоит отметить, что это чрезвычайно высококонкурентный рынок. Прежде всего растет спрос на пленки из линейного полиэтилена низкой плотности, обладающего более высокими эксплуатационными и механическими свойствами, чем обычный ПЭ. Наряду с ЛПЭНП для упаковоч-

ных целей применяют и материалы из ПЭ ультранизкой плотности (ПЭ-УНП). Изделия из ПЭУНП имеют очень высокую стойкость к проколу, надрыву, ударной нагрузке; пленки обладают значительной степенью прозрачности и свариваются при более низкой температуре. Потребление ЛПЭНП на этом рынке, по оценкам экспертов, будет расти ежегодно. Основной продукцией из ЛПЭНП является стрейч-пленка. Также ЛПЭНП используется для изготовления термоусадочной пленки, благодаря своей прозрачности и простоте обработки. Ожидается, что ЛПЭНП будет составлять 29 % общего объема пластиков, направленных на изготовление промышленных упаковочных пленок.

Полипропилен (ПП) - наиболее универсальный пластмассовый материал. Применяется для производства пленок, потребительской и транспортной тары, является одним из наиболее легких и дешевых полимеров. Ударопрочен, не деформируется при изгибе. Износостоек, обладает хорошими электроизоляционными свойствами в широком температурном диапазоне. Имеет блеск и хорошую прозрачность, химически устойчив и не растрескивается под воздействием окружающей среды. Встречается в виде волокна, пленки или пенистой массы. Полипропилен превосходит полиэтилен по прочности, но уступает ему по морозостойкости (температура хрупкости от -5 до -15 °С). Данный недостаток можно устранить, путем ввода звеньев этилена в макромолекулу изотактического полипропилена.

В мировом потреблении ПП в текстильном секторе по различным ассортиментам волокон и нитей ( рис. 1.1), преобладают объемы выпуска фибриллированной пленки (1), штапельного волокна (2), коврового жгутика (3), спанбонд/мелтблонуна (4) и т. д. Развитие мирового рынка готовой продукции из ППВ до 2010 г. показывает, что (рис. 1.2) в ближайшие годы опережающими темпами будет увеличиваться производство изделий из ПП для ковров (1), медицины и гигиены (4), веревок, ремней, канатов, мешков, пледов и т.п. (5), технического текстиля (8).

Из 9 млн. т ПП, переработанного в Европе в 2004 г. (рис. 1.3), подавляющее количество идет на изделия, полученные литьем под давлением. Текстильный сектор занимает второе место с довольно внушительной долей - 27 %, опережая пленки (19 %).

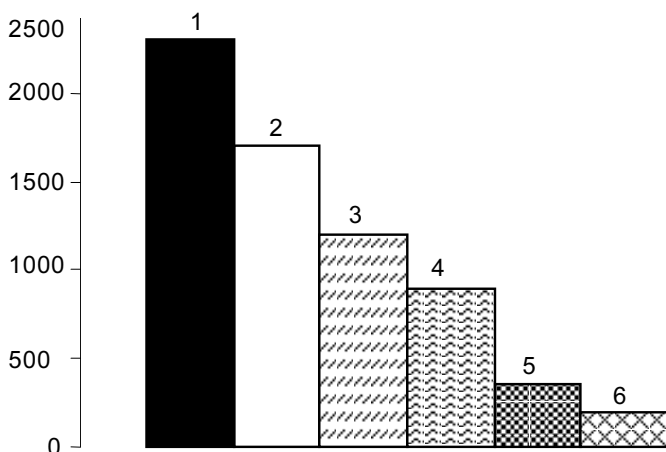


Рис. 1.1: Мировое потребление полипропилена в текстильном секторе: 1- фибриллированная пленка (рафия); 2 - штапельное волокно; 3 - ковровый жгутик; 4 - спанбонд и мелтблун; 5 - мононить и упаковочная (липкая) лента; 6 - комплексная нить

В потреблении ППВ по основным ассортиментам в 2004 г. в Европе в обобщенном виде (рис. 1.4). Наибольшим спросом в текстильном секторе ПП продукции (ок. 2,5 млн. т) пользуется штапельное волокно (25 %), спанбонд/мелтблун (21 %) и др. В 2005 г. в Европе потребление спанбонда/мелтблун увеличилось на 4 %, лент и штапельного волокна сократилось на 1 %, ремней и мультифиламентной нити сохранилось на прежнем уровне.

Указанные на рис. 1.4 виды ПП волокон и нитей предназначены для изготовления широкой гаммы текстильной продукции. В соответствии с данными табл. 1.1. очевидна перспективная роль спанбонда/мелтблун в развитие агрогеотекстиля, товаров медицины и гигиены, а также монопольное применение ПП фибриллированных пленок для изготовления мешков и мягких контейнеров.

Общепринято, что в автомобилях используется 10 % комплектующих частей из пластика и 10 % из волокон любого состава, формы и композиции. В 2004 г. 28 тыс. т ПП израсходовано на нужды европейской автомобильной промышленности (рис.1.5), из них менее 1 % - в виде волокна. В большей степени этот вид транспорта комплектуется за счет литевых изделий из ПП.

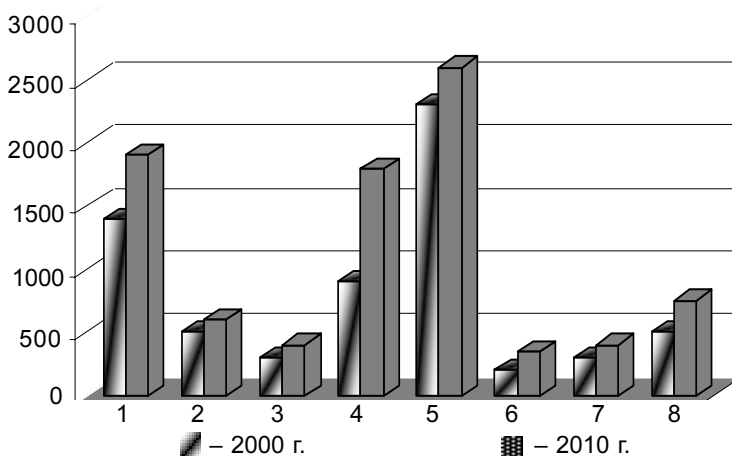


Рис. 1.2. Состояние мирового рынка продукции (ПП в 2000 и 2010 гг.: 1 - лицевая сторона ковров; 2 - грунтовая (основа) часть ковра; 3 - иглопробивные ковры для автомобилей; 4 - медицина и гигиена; 5 - веревки, шпагат, покрытия; 6 - агрогеотекстиль; 7 - домашний текстиль и одежда; 8 - промышленные нужды и канаты

Итого 9,010 тыс.т

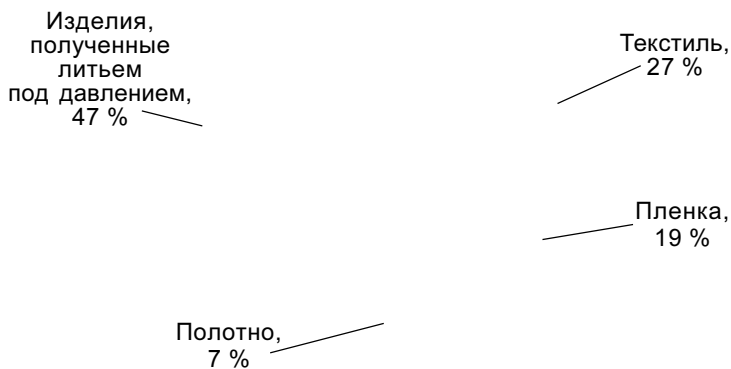


Рис. 1.3. Мировое потребление полипропилена в текстильном секторе

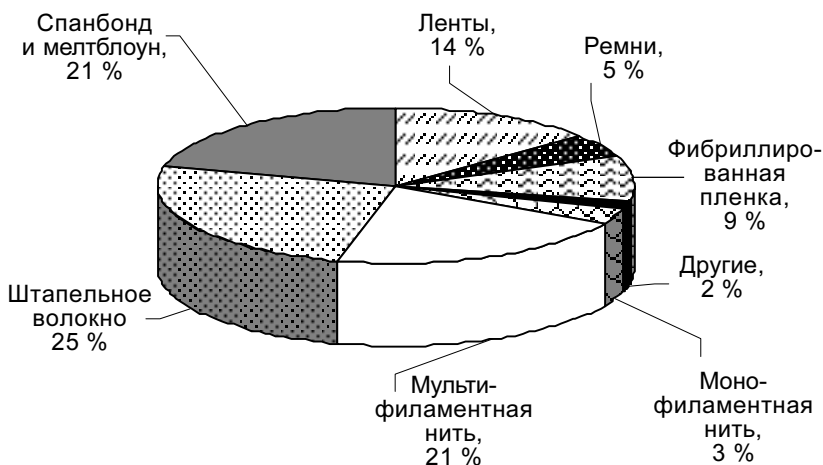


Рис. 1.4. Доля потребления ПП волокон и нитей (суммарно 2,5 млн.т) в Европе в 2004 г., %.

Таблица 1.1

**Общее потребление текстильной продукции из полипропилена в Европе в 2004 г., тыс. т**

Область применения	Пленки, ленты, фибриллированные материалы	Штапельное волокно	Комплексная нить	Спанбонд и мелтблун
Мешки	40			
Мягкие контейнеры («Биг-Беги»)	161			
Гео- и агротекстиль	86	127	544	1299
Упаковка	76	44		26
Канаты, веревки	92		338	
Домашнее хозяйство		185	113	46
Ковровое покрытие (маты)		196		
Гигиена и медицина		194		271
Другое	208	83	71	50
<i>Всего</i>	<i>582</i>	<i>622</i>	<i>1066</i>	<i>1692</i>

Мы уже отмечали, что сравнительно небольшая часть (1-2 %) полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) идет на производство текстильной продукции, хотя в группе полиолефиновых (ПП+ПЭВП) текстильных изделий объемы потребления последнего растут намного быстрее, чем ПП, однако, абсолютные их величины несопоставимы. Если в 2003 г. было переработано 160 тыс. т ПЭВП, то в следующем году она выросла на 13 тыс. т, т.е. на 7 %.

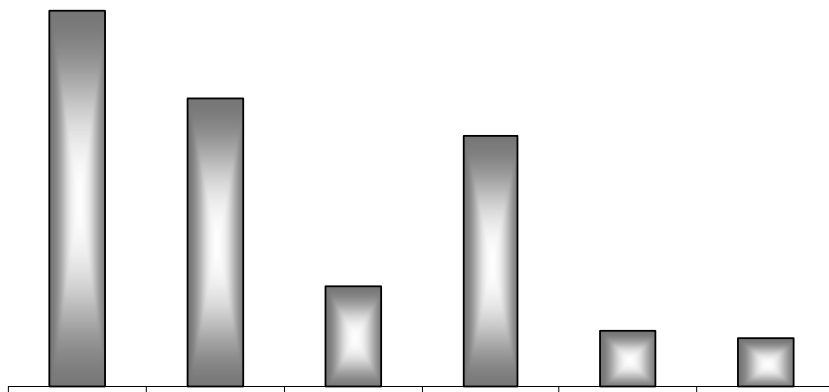


Рис. 1.5. Потребление ПП в автомобильной промышленности Европы в 2004 г. : 1.- облицовка, настил; 2 - обшивка багажника; 3 - камера хранения багажа; 4 - нетканый материал; 5 - обшивка сидений, дверок; 6 - другое

Столь просторная характеристика синтетических полимеров обусловлена необходимостью иметь полную информацию о том, что толкает на поиск альтернативы. Что было некогда инновационным, сегодня заставляет задуматься, ибо негатив стал преобладать над позитивом. Имеет место необходимость детального изучения продукта, требующего серьезного вмешательства с целью его замены или усовершенствования.

## 1.2. ЧТО ТАКОЕ БИОПОЛИМЕРЫ?

**П**ерейдем к рассмотрению и анализу биополимеров, которые, как предрекают многие специалисты, придут на смену классическо-



му полимеру. Но какими бы революционными не были характеристики и свойства биополимеров, все начинается с рассмотрения процесса совместимости, поиска нового продукта как производного от исходного полимера.

Необходим поиск путей для придания биологичности классическому полимеру, изменения его структуры, но при сохранении сильных параметров и тех качеств, благодаря которым полимеры имеют столь широкое применение и столь прочно вошли в различные отрасли индустрии.

Биополимеры (полное название - биоразлагаемые полимеры) отличаются от остальных пластиков возможностью разложения на микроорганизмы путем химического, физического воздействия или биологического воздействия. Именно это свойство новых материалов позволяет решать проблему отходов.

Таблица 1.2

### Примеры биоразлагаемых полимеров

Семейство	Тип
Полиэферы	Полиоксипропионовая кислота, поливинилок сиалканоаты
Белки	Шелк, соевый белок, кукурузный белок
Полисахариды	Крахмал, целлюлоза, ксантан
Полифенолы	Лигнин, танин, гуминовая кислота
Липиды	Воски, поверхностно-активные вещества
Специальные	Шеллак, натуральный каучук, нейлон (из касторового масла)

Тот факт, что первые разработанные биоразлагаемые полимеры не разлагались надлежащим образом, заставила Американское общество по испытанию материалов сформулировать само понятие «биоразлагаемость». Биоразлагаемость означает, что продукт *«способен подвергаться разложению на углекислый газ, метан, воду, неорганические компаунды или биомассы, при котором преобладающим механизмом является энзимное действие микроорганизмов, которое мож-*

но измерить с помощью стандартизированных испытаний в течение определенного периода времени с отражением имеющихся условий утилизации». Многие так называемые биоразлагаемые полимеры являются на самом деле биоэродируемыми, гидробиоразлагаемыми или же фотобиоразлагаемыми.

Гидробиоразлагаемые или же фотобиоразлагаемые продукты разлагаются, или же расщепляются в ходе реализации двухэтапной технологии:

1. Гидролиз или фотодеградация.
2. Дальнейшее биоразложение, как указано в определении ASTM, приведенном выше.

Продукты могут также расщепляться в ходе реализации одноэтапной технологии (растворимые в воде или способные подвергаться фотодеградации), после которой остаток уже более не разлагается микроорганизмами. Биоэродируемые полимеры способны подвергаться разложению без всякого воздействия микроорганизмов, по крайней мере на начальной стадии. В процесс их разложения могут входить: растворение в воде, окислительное охрупчивание или же ультрафиолетовое охрупчивание.

Все эти полимеры включены в более широкую категорию «экологически разлагаемых» полимеров. Для целей данной работы эпитеты «биоразлагаемый», «биоразрушаемый», «биodeградируемый» будут также означать и «экологически разлагаемый». Большинство синтетических полимеров не являются биоразлагаемыми. Такие полимеры, как полиэтилен и полипропилен, могут существовать в окружающей среде после своего поступления на свалку на протяжении нескольких десятков лет.

Биоразлагаемые полимеры обычно получают с помощью полимеризации сырьевых материалов на биологической основе. Такие сырьевые материалы либо выделяют из растений и животных, либо синтезируются с использованием современных промышленных технологий (табл. 1.2 и рис.1.1).

Помимо истощения запасов энергоносителей необходимость в изменении структуры ресурсов энергопотребления диктуется весьма тревожными климатическими изменениями, явно связанными с деятельностью человека и растущим загрязнением природной среды. Концепция устойчивого развития предполагает ведение таких форм хозяй-

ствования, при которых необходимо умерить темпы потребления невозобновляемых видов сырья, сохранив их для будущих поколений, и активно осваивать ресурс- и энергосберегающие технологии, а также рециклинг материалов. В мире все большее значение приобретают экологичные материалы, получаемые из возобновляемого сырья, источником которого служит биомасса растений.

Многие полимеры в окружающей среде разлагаются в течение достаточно длительного времени, поэтому создание биodeградируемых материалов - такая же важная задача, как и их стабилизация.

Применяемые в быту полимеры, пластмассы и пленочные материалы после их использования должны достаточно быстро деградировать под воздействием окружающей среды:

- химических (кислород, воздух, вода);
- физических (солнечный свет, тепло);
- биологических (бактерии, грибы, дрожжи, насекомые) факторов.

Эти факторы действуют синергически и в конечном итоге приводят к фрагментации полимера за счет деструкции макромолекул и превращения их в низкомолекулярные соединения, способные участвовать в естественном круговороте веществ в природе. Природные полимеры (целлюлоза, крахмал, хитин, полипептиды и др.) под влиянием различных микроорганизмов или продуцируемых ими ферментов разлагаются на низкомолекулярные вещества, участвующие в метаболизме простейших форм жизни.

Ферменты играют роль катализаторов, облегчающих распад главной цепи полимера. В ходе эволюции возникли специфические ферменты, избирательно разрушающие природные высокомолекулярные соединения, действующие, например, на целлюлозу, белки и другие природные полимеры. Так, амилаза вызывает распад молекулы крахмала. Ферменты, способные вызывать деструкцию синтетических полимеров, таких, как полиолефины или поливиниловые полимеры, в природе отсутствуют. Однако полимеры именно этих классов наиболее широко применяются при создании различных упаковочных материалов и изделий для кратковременного применения. Эти отходы составляют большую часть бытового мусора во всех промышленно развитых странах.

Биополимеры - это полимеры микробного происхождения, в частности на основе оксипроизводных жирных кислот, так называемые

полиоксисилканоаты (ПОА). Физико-химические свойства ПОА, например термопластичность, такие же как у полипропилена и полиэтилена, они обладают антиоксидантными и оптическими свойствами и пьезоэлектрическим эффектом. Основными достоинствами биополимеров являются биосовместимость (неотторжение организмом изделий из биополимеров при использовании в медицине) и экологичность (быстрое и нетоксичное разложение изделий из биополимеров в окружающей среде). Поэтому они перспективны для использования в медицине (хирургические и одноразовые материалы), фармакологии (продлонгация действия лекарственных веществ), пищевой промышленности (упаковочный и антиоксидантный материал), сельском хозяйстве (обволакиватели семян, разрушаемые пленки). В настоящее время получают 3 вида биополимеров: полиоксибутират и его сополимеры с оксибутиратом и оксивалератом.

Способность полимерных материалов разлагаться под действием бактерий и грибов зависит от химических и физических свойств. Для всякого вида полимеров биологическое разложение протекает в два этапа:

- 1) под действием химических, биохимических и иных агентов происходит разрушение кристаллической макромолекулярной структуры, которое в некоторых случаях происходит вплоть до образования мономеров;
- 2) происходит усвоение остатков макромолекул биологическими организмами (бактерии, грибы и т. д.), которые разрушают вещество до воды, углекислого газа, метана (при анаэробном брожении).

Способность к биологическому разложению прежде всего обусловлена размером макромолекул: полимеры с большой молекулярной массой устойчивы к воздействию организмов. Чтобы ускорить разложение такого материала, необходимо добиваться снижения массы и размеров молекул с помощью термического и фотоокисления, механической дегградации и т. д. Молекулы с низким молекулярным весом усваиваются легче. Также более быстрому биологическому разложению подвергаются полимеры, содержащие заместители, связи, легко поддающиеся гидролизу. Скорость разложения зависит и от кристаллической структуры полимера. Устойчивость традиционных полимеров биологическому разложению связана именно с прочностью кристаллической структуры и большими размерами макромолекул. Аморфные

материалы более доступны для проникновения ферментов и воды, которая вызывает набухание. В наибольшей мере разложению подвержены полимеры, полученные из натурального сырья. При разложении смешанных материалов разложение начинается с натурального компонента, который разлагается полностью и тем самым разрушает всю структуру. Однако при этом неизбежно встает вопрос о синтетическом остатке.

В категорию «биоразлагаемые» пластмассы объединяется большой класс материалов, которые могут производиться исключительно из растительного сырья, но также включать и традиционно используемые в промышленности полимерные материалы. Таким образом, способность к биоразложению и натуральное происхождение сырья - не одно и то же. Так, из углеводородного сырья также могут производиться биоразлагаемые материалы. Рассмотрим основные классы биоразлагаемых материалов, остановившись на важнейших из них (табл. 1.3).

**Классификация биополимеров.** Традиционно доступными являются более 30 различных биополимеров, которые находят широкое применение не только на рынке упаковки, но и в таких направлениях, как текстиль, сельское хозяйство, медицина, строительство и отделка. Пленки (около 50 %), пенки (около 20 %), волокна и прочее (около 20 %) представляют собой переработанные биополимеры. Если толчком к разработке биотоплива послужило желание прежде всего европейских стран быть независимыми от запасов нефти и ее поставщиков, то основной причиной создания биополимеров стала проблема утилизации пластиковых отходов, объемы которых растут с каждым годом. В настоящее время разработка биополимеров ведется по трем основным направлениям:

- производство биоразлагаемых полиэфиров на основе гидроксикарбиновых кислот;
- придание биоразлагаемости промышленным полимерам;
- производство пластических масс на основе воспроизводимых природных компонентов.

**Виды биополимеров.** Биополимеры могут производиться по различным технологиям: как из сырья на основе животного или растительного материала (восстанавливаемые ресурсы), так и на основе нефтехимических продуктов. Некоторые биополимеры растительного происхождения уже появились на рынке. Примером перерабатываемого по-

Таблица 1.3

## Виды биоразлагаемых полимеров

Биополимеры	Класс вещества	Метод получения
Полимеры на базе крахмала	Полисахариды	Извлечение из растительного сырья с последующей модификацией
Полимолочная кислота (PLA)	Полиэфир	Мономер - молочную кислоту получают ферментацией растительного сырья
Политриметилен-терефталат (PTT)	Полиэфир	Биологическая ферментация 1,3-пропандиола и синтез терефталевой кислоты из нефтепродуктов
Полибутилен-терефталат	Полиэфир	Биологическая ферментация 1,4-бутандиола и синтез терефталевой кислоты из нефтепродуктов
Янтарнокислый полибутилен (PBS)	Полиэфир	Биологическая ферментация янтарной кислоты и синтез терефталевой кислоты из нефтепродуктов
Полигидрокси-алканоаты (PHAs)	Полиэфир	Ферментация или непосредственное получение из генетически модифицированного растительного сырья
Полиуретаны (PURs)	Полиуретаны	Биологическая ферментация или химическое получение полиола и изоцианата на базе нефтепродуктов
Нейлон 6	Полиамид	Ферментация капролактама
Нейлон 66	Полиамид	Ферментация адипиновой кислоты
Нейлон 69	Полиамид	Мономер на основе натурального сырья, получаемый из олеиновой кислоты
Полимеры на базе целлюлозы	Полисахариды	Модификация натурального сырья или бактериальная ферментация

лимера могут служить полиэстеры - полимолочная кислота и полигидроксисилканы. Даже отходы пищевой промышленности могут найти свое применение в биоразлагаемой упаковке: например, очистки от карто-

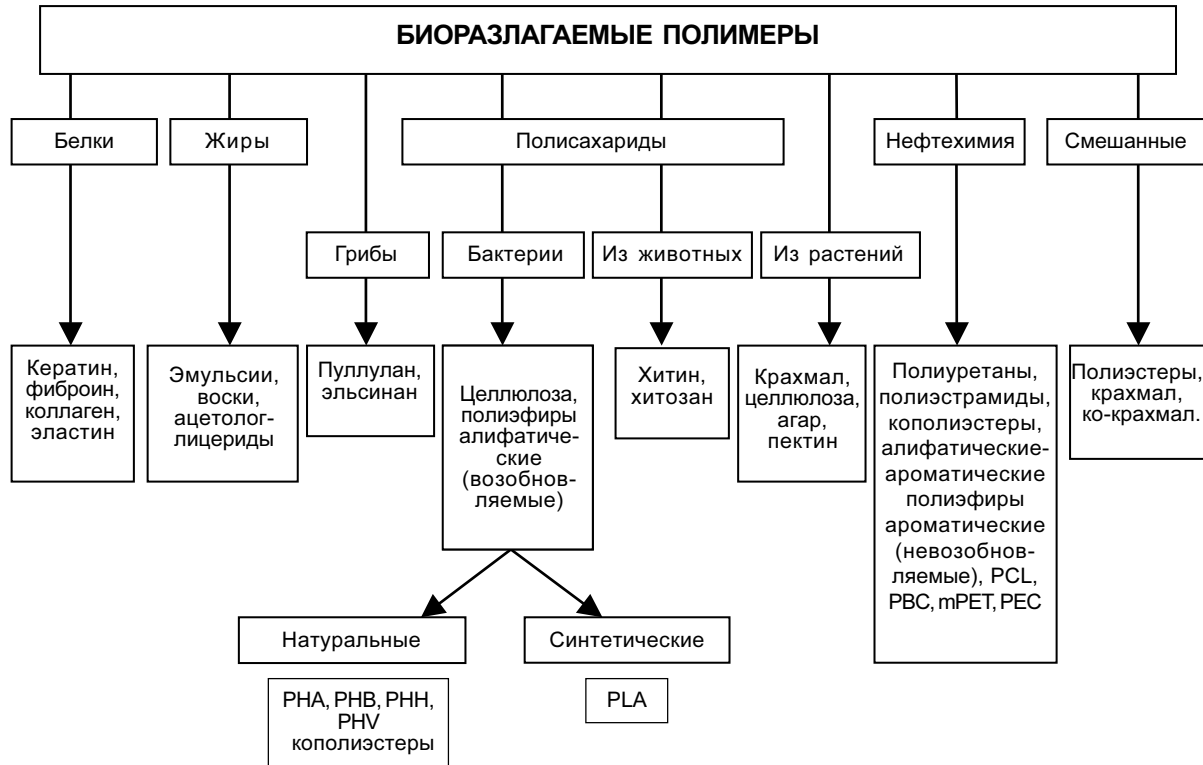


Рис. 1.6 – Классификация биополимеров

феля стали основой биоупаковки марки Solanyl. Важно помнить, что биоразлагаемыми называются не те материалы, которые получены из натурального сырья, а те, которые имеют соответствующее химическое строение. Бензин, например, может быть основанием для полимерных изделий, которые подлежат биологическому разложению.

**Свойства биополимеров.** Хотя биоразлагаемые полимеры в основе своей сходны с традиционными полимерами - полиэтиленом (ПЭ), полипропиленом (ПП) и полистиролом (ПС), особая химическая структура наделяет их новыми техническими характеристиками и возможностями. Например, некоторые биоразлагаемые полимеры обладают намного большей пропускной способностью к воде, что, безусловно, можно выгодно использовать при определенной обработке. Например, барьерные свойства полимолочной кислоты используются при создании упаковки для кулинарии и выпечки, которая позволяет дольше сохранять свежими эти продукты. Что касается пленок из пшеничной смеси, то она используется для упаковки фруктов и овощей, так как идеально обеспечивает нужный уровень влажности при хранении.

Как показали многочисленные исследования, потребители положительно воспринимают упаковки из биоразлагаемых полимерных материалов и их способность к экологически чистой утилизации. Биоразлагаемые полимеры и их потенциальные возможности не полностью изучены по сравнению со своими «традиционными» предшественниками. Кто мог предсказать 5 лет назад, что смеси на основе пшеницы помогут снизить сопротивляемость шин и, значит, сократить расход топлива? Сегодня фирма Goodyear активно использует эту технологию.

В отличие от большинства пластмасс биоразлагаемые полимеры могут расщепляться в условиях окружающей среды с помощью микроорганизмов, таких, как бактерии или грибки. Полимер, как правило, считается биоразлагаемым, если вся его масса разлагается в почве или воде за 6 мес. Во многих случаях продуктами распада являются углекислый газ и вода. Любые другие продукты разложения или остатки должны исследоваться на наличие токсичных веществ и безопасность.

Биоразлагаемые полимеры могут производиться из возобновляемых источников, таких, как извлеченные из кукурузы сахарб, или же их можно получать из нефтехимических сырьевых материалов. Они



могут использоваться сами по себе или же в сочетании с другими пластмассовыми смолами и добавками. Биоразлагаемые полимеры можно перерабатывать с помощью большинства стандартных технологий производства пластмасс, включая горячее формование, экструзию, литьевое и выдувное формование.

**Возможности биоразлагаемых полимеров.** С тех пор, как Cargill DOW и Rodenburg Biopolymers запустили совместное производство, общие объемы производства биоразлагаемых полимеров в мире достигли четверти миллиона тонн. Пилотный запуск заводов в 1990 г. и последующее развитие привели к становлению коммерческого производства. Первые биоразлагаемые полимерные материалы были хорошо известны еще лет 10 назад, но только сейчас их начинают применять в упаковочной отрасли. Объемы производств продолжают динамично расти. Такие компании, как Cargill DOW, BASF, Novamont, в ближайшие 3-5 лет намереваются произвести около 500 тыс. т биоразлагаемых биополимеров.

**Производственные процессы.** Биоразлагаемые полимеры по структуре сходны с традиционными пластиковыми полимерами, а стандартные методы изготовления могут быть использованы для трансформации их в огромное количество разнообразной продукции. Процесс производства состоит из нескольких ступеней. Технология производства материалов из биополимеров аналогична способам переработки обычных полимеров. Здесь также применяются методы экструзии, инъектирования, ламинирования и т. д. Конечный продукт может быть снабжен печатью или этикеткой. Решающим фактором для выбора материалов и процессов остается то, что способность биополимеров к разложению должна быть сохранена.

**Биоразлагаемые полиэфирные (полимеры на основе гидроксикарбиновых кислот).** Одним из самых перспективных биопластиков для применения в упаковке считается полилактид – продукт конденсации молочной кислоты. Его получают как синтетическим способом, так и ферментативным брожением декстрозы сахара или мальтозы суслу зерна и картофеля, которые являются возобновляемым сырьем биологического происхождения. Полилактид – прозрачный бесцветный термопластический полимер. Его основное преимущество - возможность переработки всеми способами, применяемыми для переработки термопластов. Из листов полилактида можно формовать тарелки, подно-

сы, получать пленку, волокно, упаковку для пищевых продуктов, имплантаты для медицины. Но широкое его применение сдерживается низкой производительностью технологических линий и высокой стоимостью получаемого продукта.

**Пластические массы на основе воспроизводимых природных компонентов** - это пластмассы, в состав которых могут входить крахмал, целлюлоза, хитозан, протеин. Из композиций на их основе создают одноразовую посуду, пленки для упаковки и сельского хозяйства и т. д.

**Придание биоразлагаемости промышленным полимерам.** Проблема придания свойств биоразлагаемости хорошо освоенным многотоннажным промышленным полимерам (полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, полистирол, полиэтилентерефталат) занимает важное место в исследованиях. Активно разрабатываются три направления:

- введение в структуру биоразлагаемых молекул, содержащих в своем составе функциональные группы, способствующие фоторазложению полимера;
- получение композиций многотоннажных полимеров с биоразлагаемыми природными добавками, способными в определенный момент инициировать распад основного полимера;
- направленный синтез биodeградируемых пластических масс на основе промышленно освоенных синтетических продуктов.

*Преимущества биоразлагаемых полимеров:*

- возможность обработки, как и обычных полимеров, на стандартном оборудовании;
- низкий барьер пропускания кислорода, водяного пара (оптимально для использования в области пищевой упаковки);
- стойкость к разложению в обычных условиях;
- быстрая и полная разлагаемость при специально созданных условиях или естественных – отсутствие проблем с утилизацией отходов;
- независимость от нефтехимического сырья.

*Недостатки биоразлагаемых полимеров:*

- ограниченные возможности для крупнотоннажного производства;
- высокая стоимость (пока в среднем 2-5 евро за 1 кг).

Однако следует учесть, что экономическая стоимость помимо цены

продукта содержит также и затраты по утилизации и использованию. В этом смысле биоразлагаемые полимеры предпочтительнее: возобновляемые ресурсы, необходимые для их производства, более выгодны. Важно также отметить, что высокая цена материала – явление временное, пока производство биополимеров не стало массовым и процесс их выпуска до конца не отлажен. Со временем стоимость биопластиков снизится, и они станут доступными для большинства предприятий.

**Свойства.** Термо- и механические свойства многих биопластиков обеспечивают аналогичные, а иногда даже более высокие, потребительские характеристики по сравнению с продуктами, полученными из традиционных термопластических материалов. Вот некоторые из отличительных признаков биополимера PLA как материала, нашедшего наиболее широкое применение:

- высокий модуль упругости при растяжении;
- способность сохранять приданную форму;
- устойчивость к воздействию масел;
- высокая прозрачность и глянец;
- устойчивость к воздействию УФ-излучения.

С начала 2009 г. с успехом идет внедрение одного из видов PLA, который устойчив к воздействию температуры до 200 °С, при этом у него практически не изменяются глянец, прозрачность и жесткость. Но еще более важно, что материал можно использовать в микроволновых печах, по утверждению изготовителей, он без деформаций выдерживает температуру 205 °С в течение 30 мин.

Основное внимание исследователей сосредоточено сегодня прежде всего на трёх группах веществ. Это материалы на базе крахмала, картофельного или кукурузного, как правило, подвергнутого ферментативной обработке. Нередко полученные таким способом материалы используются в смеси с представителями второй группы веществ - полиэфирами. Причём полиэфиры могут производиться как из нефти, так и из растительного сырья. Типичный пример - полимолочная кислота. Третья группа - это материалы на основе целлюлозы, добываемой из древесины. И так, некоторые из поддающихся биологическому разложению полимеров всё же производятся из нефти. Однако в экологическом отношении они явно уступают пластмассам на базе растительного сырья и не только потому, что расходуют невозобновляемые ресурсы, но и с точки зрения эмиссии парниковых газов. В процессе

утилизации отслуживших своё изделий из полимеров в атмосферу, так или иначе выбрасывается углекислый газ, но в случае растительного сырья речь идет о разложении на воду, углекислый газ и т. д.

Наряду с полимерами, полученными на основе индивидуальных гидроксикарбоновых кислот либо их сополимеров, обладающих гарантированной биоразлагаемостью, ведутся активные работы по использованию полигидроксиалканоатов в сочетании с различными синтетическими продуктами. В качестве добавок используют и природные полимеры, которые позволяют придать изделию свойства биodeградации, понизить его стоимость и обеспечить высокие физико-механические свойства (табл. 1.4).

К ним добавляются биоразлагаемые полимеры в различном количестве. После приготовления смесевых композиций они проходят испытания. Исследуются эксплуатационные свойства и способность к биodeструкции.

Таблица 1.4

### Перечень неразлагаемых синтетических полимеров

Неразлагаемые полиолефины		Биоразлагаемые	
Полиэтилен	низкой плотности высокой плотности	кукурузный	высокоамилозный низкоамилозный
Полипропилен		Крахмал	пшеничный ячменный картофельный банановый модифицированный
Блоксополимеры			
Статистические сополимеры			
Смеси полиэтилен и полипропилен		Целлюлоза	нативная модифицированная
Сополимеры этилена с винил-ацетатом различного состава: 6-28 мас. % винилацетата (СЭВА)		Соя	мука (содержание белка 30-40 %) изолят (содержание белка до 70 %) концентрат (содержание белка 90 %)
		Дробина	отход пивоваренной промышленности
		Полигидроксиалканоаты:	полигидроксibuтират (ПГВ)

Важно знать, как влияет биоразлагаемая добавка на прочностные свойства, изменение модуля упругости и разрывного напряжения полиэтилена низкой плотности от количества вводимой добавки. Как добавки увеличивают модуль, но снижают разрушающее напряжение при растяжении. Лишь полигидроксibuтират (ПГБ) не снижает разрушающее напряжение при растяжении (табл. 1.5).

Таблица 1.5

**Природные факторы, вызывающие разрушение полимеров**

Биологические	Химические	Физические
Микромицеты (грибы)	Гидролиз (взаимодействие с водой)	Температура
Бактерии	Окисление (кислород, активные формы кислорода - $O_3$ , $\bullet OH$ , $ROO\bullet$ и др.)	Облучение (УФ, жесткое облучение); Механические нагрузки

Необходимо учитывать при этом сорбцию воды, которая увеличивается на несколько процентов по сравнению с полиэтиленом. Кроме этого обычно исследуются морфология образцов с помощью микроскопии, степень кристалличности и температура плавления кристаллитов синтетических полимеров с применением дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгеноструктурного анализа. Но главное свойство смесевых композиций - это способность к деструкции. Различают биологическую, химическую и физическую деструкции.

Практически на полимер в той или иной степени оказывают воздействие все виды деструкции. Для прогнозирования сроков деструкции необходимо иметь количественные данные как о каждом виде воздействия, так и об их совместном влиянии. Наиболее точная картина наблюдается при изменении количества выделяемого  $CO_2$  в процессе жизнедеятельности штаммов грибов, разрушающих испытуемый полимер.

Оценка степени биодеструкции может определяться и по убыли массы образца, как это показано в табл. 1.6 на примере смесей полиэтилена высокой плотности с крахмалом. Смесевые композиции синте-

Таблица 1.6

**Характеристика смесевых композиций**

Состав пленки, %		МПа	Скорость биодеструкции
ПЭВП	Крахмал		
100	0	21,3	0
70	30	12,0	40
50	50	7,3	

тических и природных полимеров находят свое применение на практике. Так, в Чехии фирма Fatra разработала упаковочную пленку марки Esofol на основании крахмала с полиолефином, разлагающуюся в условиях компостирования за 3-4 мес. Фирма Novon International выпускает материал Novon на основе крахмала и синтетического полимера. Аналогичные примеры можно было бы продолжить. Однозначно, что выпуск такого рода материалов будет неуклонно расти.

Известно, что пищевые продукты животного или растительного происхождения не могут долго храниться в натуральном виде. Оставленные «на произвол судьбы», они быстро портятся - иногда буквально за несколько часов. Чтобы научиться продлевать срок хранения пищевых продуктов в упаковке, необходимо понять механизмы их порчи. Продукт может испортиться по трем причинам:

1. Внутреннее биологическое (биотическое) ухудшение качества связано с биологическими функциями, продолжающими действовать даже после снятия урожая. Фрукты и овощи продолжают созревать и «дышать». В свежем мясе постоянно протекают процессы, связанные с живой тканью. Например, миоглобин, придающий мясу красный цвет, взаимодействует с атмосферным кислородом.

В некоторых случаях внутренние биологические факторы используются во благо. Например, фрукты часто срывают зелеными или твердыми; окончательное созревание - контролируемый процесс, допустимый на пути к рынку. Однако после перехода определенной критической точки вся биологическая активность приводит к порче и утрате продукта.

2. Внешнее биологическое (биотическое) ухудшение качества - это результат работы микроорганизмов. То, что ест человек, является

пищей и для других организмов. В большинстве продуктов питания присутствуют плесень, бактерии и дрожжи. Как правило, они безвредны или даже полезны, однако в некоторых случаях могут сыграть негативную роль.

3. Абиотическое ухудшение качества продуктов обусловлено изменениями химического или физического характера, не зависящими от биологического агента. Например, атмосферный кислород вступает в химические реакции со многими веществами. Витамин С окисляется и теряет свои питательные свойства. Окисленные растительные и животные масла имеют прогорклый вкус - частично из-за наличия продукта окисления в виде масляной кислоты.

Полигидроксиалканоаты (polyhydroxyalkanoates – PHA) представляют собой алифатические полиэфиры. К числу наиболее значительных представителей этого семейства относятся полигидроксибутират (polyhydroxybutyrate – PHB) и полигидроксивалерат (polyhydroxyvalerate – PHV). Коммерческие продукты из PHA часто производятся из сополимеров PHB и PHV, или сополимеров PHB и другого PHA, который называется полигидроксигексаноатом (polyhydroxyvalerate – PHH). PHA создаются за счет бактериальной ферментации сахаров растительного происхождения, таких, как глюкоза. Полимеры накапливаются в бактериальных клетках, откуда их необходимо извлекать.

*Из полигидроксиалканоатов, полиэфиров, произведенных микробами из сахаров растительного происхождения, можно изготавливать множество продуктов.*

Молекулярные массы одной линии продуктов из PHA (Metabolix) находятся в диапазоне от 1 тыс. до 1 млн., а их удлинение при разрыве в диапазоне от 5 до более 1000 %. Их способность к увлажнению и пригодность к нанесению печати охватывает диапазон от PET до полипропилена, и они обладают стойкостью к ультрафиолетовому облучению. Хотя эти полимеры стабильны в водной среде, они поддаются биологическому разложению в морской воде, почве, в средах компостирования и переработки отходов.

В число применений PHA входят биоразлагаемые упаковочные материалы и формованные товары, нетканые материалы, одноразовые салфетки и предметы личной гигиены, пленки и волокна, связывающие вещества и покрытия, связующие материалы для металлических и керамических порошков, водоотталкивающие покрытия для бумаги и картона.

PHA в прошлом были слишком дороги для широкого внедрения. Но прилагаются усилия для снижения стоимости полимеров за счет их производства из поддающихся ферментации сахаров, получаемых из сравнительно недорогих источников, например, таких, как трава американских прерий.

**Полимолочная (полиоксипропионовая) кислота** (polylactic acid - PLA), линейный алифатический полиэфир получается с помощью полимеризации молочной кислоты, которая изготавливается на основе ферментации сахаров, получаемых из кукурузы или иной биомассы. Разложение PLA осуществляется в два этапа. Сначала эфирные группы постепенно подвергают гидролизу водой для формирования молочной кислоты и прочих небольших молекул, затем их разлагают с помощью микробов в определенной среде. Контейнеры для фруктов являются одним из многих применений полимолочной кислоты.

PLA часто смешивают с крахмалом для повышения способности к биологическому разложению и рентабельности производства. Тем не менее эти смеси довольно непрочные, поэтому к ним часто добавляют такие пластификаторы, как глицерин или сорбит для придания эластичности. Вместо пластификаторов некоторые производители используют для смягчения PLA создание сплава с другими разлагаемыми полиэфирами (табл. 1.6).

PLA обладает ярким блеском и прозрачностью, в некоторых случаях она может составить конкуренцию полистиролу и PET. PLA уже используется в материалах жесткой упаковки для фруктов и овощей, яиц, деликатесных продуктов и выпечки. Пленки, изготовленные из этого материала, используются для упаковывания сэндвичей, леденцов и цветов. К числу прочих видов применения относятся бутылки для воды, соков, молочных продуктов и съедобных масел, формованные с раздувом и вытяжкой. Некоторые производители автомобилей, главным образом компания Toyota в Японии, рассматривают возможности использования PLA и других биоразлагаемых пластмасс в своих будущих автомобилях.

ПЛА используют при изготовлении жесткой упаковки для фруктов и овощей, яиц, деликатесов и выпечки. В пленку из этого материала заворачивают сэндвичи, конфеты и цветы. Методом выдувного формования с растяжением изготавливают бутылки для воды, соков, молочных продуктов и пищевых масел.



Таблица 1.6

**Типичные свойства материала и применений из полимера PLA**

Физические свойства	Полимер PLA*	Метод ASTM**
Относительный удельный вес	1,24	D792
Индекс расплава, г/10 мин (190 °С)	4-8	D1238
Прозрачность	прозрачный	ISO 527
<b>Механические свойства</b>		
Прочность на разрыв при разрыве, МПа	53	D882
Предел текучести, МПа	60	D882
Модуль упругости при растяжении, ГПа	3,5	D882
Удлинение при разрыве, %	6,0	D882
Ударная вязкость, по Изоду, с надрезами, дж/м	12,81	D256
Усадка	как у PET	

\* PLA марки NatureWorks™ PLA polymer 2002D;

\*\*Американское общество по испытаниям материалов.

Следует отметить, однако, что ПЛА уступает по теплостойкости синтетическим полимерам. Упаковка из ПЛА не выдерживает температуры выше 50 °С и начинает деформироваться. Кроме того, барьерные характеристики ПЛА по отношению к кислороду хуже (~10 раз), чем у полиэтилентерефталата (ПЭТ), полипропилена, поливинилхлорида (ПВХ). Вследствие этого тара из ПЛА чаще всего используется для упаковки сухих и некоторых замороженных продуктов, а также жидкостей с небольшим сроком хранения. Высокий коэффициент диффузии CO<sub>2</sub> не позволяет применять бутылки из ПЛА для розлива газированных напитков.

Биополимеры на основе крахмала и ПЛА могут частично потеснить, а полигидроксиалканоаты - полностью заменить ПЭ и ПП. Их применение сдерживается высокой стоимостью.

**Синтетические алифатические полиэфиры** также поддаются биологическому разложению, как и полимеры, полученные из естественных источников, хотя их и производят из нефтепродуктов. Самым значительным представителем этого класса является полибутилен сукцинат (polybutylene succinate – PBS), полимер, обладающий свойствами,

сходными со свойствами PET. Для того чтобы снизить стоимость PBS, производители могут смешивать его с крахмалом или синтезировать сополимеры из материала, содержащего адипиатные группы (адипиновой кислоты). PBS хорошо переносит традиционную обработку плавлением, и находит применение при изготовлении мульчирующих пленок, упаковочных пленок и мешков.

В класс синтетических алифатических полиэфигов также включается поликапролактон (polycaprolactone – PCL), материал, получаемый за счет полимеризации с раскрытием кольца капролактона. Ранее он использовался только в ограниченном объеме из-за его высокой стоимости, но смесь PCL с крахмалом делает этот материал коммерчески успешным. PCL легко смешивается с другими полимерами, передавая им свою способность к разложению. В число применений PCL входят поддоны для пищевых продуктов, пакеты из пленки, связывающие вещества и полимерные модификаторы.

**Алифатические-ароматические сополиэфиры** (aliphatic-aromatic copolyesters – AAC) сочетают способность поддаваться биологическому разложению, присущему алифатическим эфирам, с прочностью ароматических эфиров. Напоминая по своим свойствам полиэтилен низкой плотности (low density polyethylene – LDPE), AAC хорошо обрабатываются с помощью технологии получения пленки экструзией с раздувом. К числу типичных мономеров данного класса относятся: терефталевая кислота, адипиновая кислота и бутандиол (табл. 1.7).

К числу применений AAC относятся: пленки для сельского хозяйства и садоводства, нанесение слоев для упаковки пищевых продуктов, столовые приборы, мешки для листвы и отходов садоводства. Некоторые товарные позиции этого класса были одобрены в Европейском Союзе и США как материалы, которым разрешается вступать в контакт с пищевыми продуктами. Отдельные марки этих материалов разлагаются в компостной среде за несколько недель.

В применении алифатических-ароматических сополиэфигов упаковка пищевых продуктов и мешки для компостирования занимают ведущее место.

**Модифицированный PET.** Хотя PET обычно не подвергается разложению, его можно сделать разлагаемым с помощью синтеза с алифатическими сомономерами, которые чувствительны к гид-

Таблица 1.7

**Типичные свойства пленки, изготовленной из алифатического-ароматического сополиэфира Ecoflex F и LDPE с толщиной 50 мкм**

Свойство	Единица измерения	Метод	Ecoflex F	LDPE
Прозрачность	%	ASTM D 1003	82	89
Прочность на разрыв	Н/мм <sup>2</sup>	ISO 527	35/44	26/20
Растягивающее напряжение при разрыве	Н/мм <sup>2</sup>	ISO 527	36/45	-
Относительная деформация растяжения при разрыве	%	ISO 527	560/710	300/600
Энергия разрушения (Dynatest)	дДж/мм	DIN 53373	24	5,5
<i>Скорость пропускания:</i>				
кислорода	мл/(м <sup>2</sup> д бар)	DIN 53380	1400	2900
паров воды	г/(м <sup>2</sup> д)	DIN 53122	170	1,7

ролизу. В обычные рецептуры модифицированного PET входят полибутиленадипат/терефталат и политетраметиленадипат/терефталат. Регулирование типов сомономеров и соотношения реагентов может позволить получить полимеры с физическими свойствами, подобранными для применения в специальных целях.

Исследуется модифицированный PET при производстве биоразлагаемых тарелок, мисок, коробок для бутербродов и оберток для бутербродов. Домашние салфетки для вытирания, мешки для дворового и садового мусора, геотекстильные материалы и сельскохозяйственные пленки также изготовлены из модифицированного PET. Скорость деградации изготавливаемых продуктов можно контролировать за счет добавления различного количества усилителей разложения к базовым смолам.

Растягивающаяся пленка для компостирования производится из биоразлагаемого полиэфира.

**Модифицированный крахмал** представляет собой чистый натуральный биополимер, который содержится в корнях, семенах и стеблях таких растений, как кукуруза, пшеница и картофель. Он пригоден для химического преобразования в термопластический материал для

различного применения. Крахмал способен подвергаться полному биологическому разложению и основывается на возобновляемых материалах. Таким образом, использование крахмала в составе товарных адгезивных компаундов и пластмассовых материалов позволит свести к минимуму ущерб, наносимый окружающей среде.

Крахмал разлагается за счет расщепления молекул, которое происходит из-за энзимного воздействия на глюкозидные связи между группами сахаров. Содержание крахмала в таких продуктах существенно различается. Для получения значительного расщепления материала необходимо, чтобы содержание крахмала превышало 60 %. При этом у большинства биоразлагаемых полимеров на основе крахмала содержание крахмала составляет 10-90 %. По мере того, как количество крахмала растёт, полимер становится все более способным подвергаться биологическому разложению. При низком содержании крахмала частицы крахмала действуют как слабые связи в полимерной матрице, и обеспечивают площадки для биологической атаки.

Крахмал может быть исходным биоразлагаемым адгезивным веществом. Он играет существенную роль в промышленном производстве, особенно в упаковочной отрасли. Адгезивные вещества на основе крахмала в основном используются для производства скрепляющих бумажных продуктов и прочих пористых подложек. Большая часть гофрированного коробочного картона для изготовления коробок легко скрепляется с помощью адгезивных материалов на основе крахмала (табл. 1.8).

Крахмал, получаемый из естественных растительных источников, обычно используют в качестве наполнителя для биоразлагаемых полимеров. Но крахмал и сам может быть использован как биоразлагаемая пластмасса, если его надлежащим образом модифицировать с помощью химической обработки. Множество содержащихся в обычном крахмале гидроксильных групп притягивают воду, из-за этого происходит преждевременное разложение крахмала. Но если часть этих гидроксильных групп заменить другими, такими, как эфирные или сложноэфирные, то воде будет не так легко воздействовать на полимер. Дополнительная химическая обработка позволяет создать дополнительные связи между различными частями полимера крахмала для того, чтобы увеличить его теплостойкость, устойчивость к воздействию кислот и срезающему усилию. В результате такой обработки образуется

Таблица 1.8

### Параметры биоразлагаемых полимеров на основе крахмала

Крахмал	Параметры
Термопластический	Содержание амилозного крахмала более 75 %
Смесь с синтетическими алифатическими полиэфирами	Используется для производства листа и пленки для упаковки. Полиэфир смешивается с количеством крахмала до 50 %. Усиление внимания к смесям с полимолочной кислотой и поликапролактоном
Смесь с PBS или PBSA	Используются полибутилен сукцинат или полибутилен сукцинат адипат полиэферы
Смесь с PVOH	Поливиниловый спирт в смеси с крахмалом хорошо растворяется в воде, получающийся раствор разлагается за счет гидролиза и биоразложения

модифицированный крахмал, который разлагается в окружающей среде, но обладает свойствами коммерчески полезного термопласта.

*В обычных пищевых ручках все, кроме чернил, сейчас изготавливается из биоразлагаемого полимера - модифицированного крахмала.*

Модифицированный крахмал можно производить на том же оборудовании, что и обыкновенную пластмассу, его можно окрашивать и на него можно наносить печать с использованием всех обычных технологий. Этот материал антистатичен по своей природе. Физические свойства модифицированного крахмала в целом уступают свойствам смол, полученным нефтехимическим путем, которым он составляет конкуренцию - полиэтилену низкого и высокого давления, и полипропилену. И все же модифицированный крахмал уже нашел применение на некоторых рынках: поддоны для пищевых продуктов, (которые производятся с помощью метода горячего формования), сельскохозяйственные пленки, пенопластовые упаковочные материалы, столовые приборы (изготовленные с помощью литьевого формования), сеточки для овощей и фруктов (изготовленные с помощью экструзии). Кроме того, может быть использован в качестве добавки для улучшения парамет-

ров качения автомобильных шин, вытесняя сажу и оксид кремния, которые обычно используются.

*Знакомые всем столовые приборы изготавливаются из биоразлагаемого сочетания крахмала с полиэфиром.*

Биоразлагаемые полимеры наступают на многих фронтах, но нет оснований полагать, что в ближайшем будущем они смогут стать чем-то большим, чем материалы, занимающие только небольшой сегмент общего рынка пластмассовых материалов. Тем не менее растущая экологическая озабоченность потребителей, и правительственная политика, которая поощряет сохранение естественных ресурсов, стимулируют рост продаж биоразлагаемых полимеров. Особенно много возможностей для внедрения инноваций и роста рынка создает растущая популярность использования «зеленых» упаковочных материалов.

### **1.3. УПАКОВОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ИЗ БИОРАЗРУШАЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ**

**Н** иже перечисляются некоторые варианты получения биоразрушающихся полимерных композитов на основе синтетических и природных полимеров. Переработку композиций, содержащих смесь высокоамилозного и обычного крахмала, пластифицированных глицерином, мочевиной и полиэтиленгликолем с молекулярной массой более 3000, осуществляют на двухшнековом экструдере. Из полученных гранул экструдировать пленку в виде рукава со степенью раздува 3,0, усадкой 14 % и прочностью 10 МПа. Получаемые компостируемые, биоразлагаемые пленки используются для упаковки.

С целью снижения себестоимости биоразлагаемых материалов для упаковки рекомендуется использовать неочищенный крахмал, смешанный с поливиниловым спиртом и тальком и другими добавками.

Вспененные листы, разовую посуду получают из композиции, содержащей гранулированный крахмал и водный раствор поливинилового спирта. Лучшие показатели: прочность, гибкость и водостойкость - получены на композициях, содержащих 10-30 % поливинилового спирта. Респиро-метрическое изучение поведения композиции в почве показало, что смесь разлагается за одну неделю.

Вспененные изделия для упаковки предлагается также получать на основе двух биоразлагаемых компонентов: крахмала и полиэфира гидроксикарбоновых кислот.

Следовательно, несмотря на то, что сам крахмал биоразлагаем, для ускорения процесса и получения изделий с заданными свойствами в композицию наряду с крахмалом вводят и полимеры на основе полиэфира. Пленка, полученная из смеси крахмала и полилактида, разлагается в компосте при 40 °С в течение 7 суток. Водостойкие композиции без ухудшения биоразлагаемости получают из смеси эфиров крахмала и полиоксиалкиленгликоля, в которой часть полиэтиленгликоля заменяют полиоксибутиратом с молекулярной массой 1000-10000 ед. Пленка на основе такого материала обладает высокой прочностью, сохраняет свойства при выдержке при температуре 50 °С в течение 3 месяцев. Такая пленка используется при упаковке пищевых продуктов.

Фирма Biotec GmbH на основе крахмала производит компостируемые пластиковые массы для различных областей применения:

- литевой биопласт в виде гранул для литья тары разового назначения;
- пеноматериалы для упаковки пищевых продуктов;
- гранулы для получения компостируемых раздувных и плоских пленок Bioflex.

В рамках программы по охране окружающей среды чешская фирма Fatra совместно с производителями крахмала и Институтом полимеров разработала разлагающуюся при компостировании упаковочную пленку марки Ecofol на основе крахмала с полиолефином, которая в условиях компостирования разлагается за 3-4 месяца.

В качестве возобновляемого природного биоразлагаемого начала при получении термопластов активно разрабатываются и другие полисахариды: целлюлоза и хитин, целлюлоза и крахмал. 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. Стойкие к высоким и низким температурам многослойные материалы для упаковки получают из пленки целлюлозы, склеенной крахмалом, со стойкой к жирам бумагой, разрешенной к контакту с пищевыми продуктами. Такая упаковка может использоваться при запекании продуктов в электрических или микроволновых печах. Для придания более высокой биоразлагаемости материалам на основе сложных эфиров целлюлозы в композицию рекоменду-

ется вводить полиэфиры лимонной кислоты либо ацетат целлюлозы, частично переэтерифицированный 6-гидроксикапроновой кислотой.

Материалы, получаемые из смеси растительных и натуральных продуктов, где основным компонентом является целлюлоза или ее производные, применяются в качестве исходного сырья для изготовления одноразовых изделий для упаковки и предметов первой необходимости. Однако для создания биоразлагаемых пластиков используют не только целлюлозу, но и другие продукты растительного мира, в частности лигнин и лигниносодержащие вещества в сочетании с протеином и другими добавками.

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. Тонкие пленки деформируются в почве за 2 месяца, полностью растворяются и исчезают. Плотность пластика целлюлоза - хитозан 0,1-0,3 г/см<sup>3</sup>. Из тройной композиции «хитозан - микроцеллюлозное волокно - желатин» получают пленки с повышенной прочностью, способные разлагаться микроорганизмами при захоронении в землю. Они применяются для упаковки, изготовления формованием подносов, пленок для мульчирования. Полупрозрачная пленка имеет прочность в сухом состоянии 133 Н/мм<sup>2</sup>, а в мокром - 21 Н/мм<sup>2</sup>.

Фирма Research Development (Япония) освоила новую технологию получения биоразлагаемой пленки на основе макромолекулы хитозана, выделяемого из панцирей крабов, креветок, моллюсков, а также целлюлоза и крахмал. Все три компонента смешивают с уксусной кислотой при нагревании и получают раствор, из которого поливом получают пленку, которая разлагается в почве или морской воде за несколько месяцев.

В зависимости от методов обработки хитозана способность пленки к биоразложению значительно изменяются. Так, пленка на основе ацилированного хитозана по NH<sub>2</sub>-группам разлагается в среде аэробного городского компоста намного быстрее, чем целлофановые или полигидроксibuтират/валериатные пленки. Способность модифицированного хитозана ускорять разложение была использована при получении пленки на основе полиэтилена с 10 % хитозана, что, по свидетельству исследователей, приводит к полному разложению композиции за 28 дней.



Природные белки или протеины также привлекают разработчиков биоразлагаемых пластмасс. Для завертывания влажной пищи и изготовления коробок для пищевых продуктов создана пленка на основе цеина - гидрофобного протеина.

Отверждением высушенных желатиновых пленок в атмосфере паров формальдегида получены полимерные пленки, дополнительно пластифицированные глицерином. В зависимости от количества последнего возрастают эластичность и гибкость, удлинение пленки и абсорбируемость водяного пара. Сделан вывод, что биоразлагаемость пленки зависит как от содержания глицерина, так и от степени сшивки.

Метакрированный желатин также используется для получения биоразлагаемого материала для упаковки пищевых продуктов, парфюмерии и лекарственных препаратов. Термопластичные биоразлагаемые композиции предложено получать и с другими видами белка: казеина, производных серина, кератиносодержащих натуральных продуктов.

Направление по использованию природных полимеров - полисахаридов, белков для изготовления биоразлагаемых пластиков интересно прежде всего тем, что ресурсы исходного сырья постоянно возобновляемы и, можно сказать, не ограничены. Основная задача исследователей - разработка композиционных биodeградируемых материалов, обеспечивающих необходимые свойства, приближающиеся к синтетическим многотоннажным полимерам.

Особенно активно ведутся работы по получению биоразлагаемых материалов для упаковки, пленок, волокон, изделий для садов и огородов, состоящих из базового биополимера и синтетических полиэфигов на основе промышленных дикарбоновых кислот и гликолей.

Создание композиций, содержащих, кроме высокомолекулярной основы, органические наполнители (крахмал, целлюлозу, амилозу, амилпектин, декстрин и др.), являющиеся питательной средой для микроорганизмов. Наиболее дешевым методом получения композиций «полимер - наполнитель» является прямое смешивание компонентов. В этом случае наполнитель присутствует в пластике в виде конгломератов размером 10-100 мкм. Величина частиц определяется энергией межфазного взаимодействия и сдвиговым напряжением в процессе экструзии. Полученный из такой смеси материал является частично биоразлагаемым, так как матрица синтетического полимера в лучшем случае распадается на кусочки. При смешивании наполнителя с син-

тетическим полимером на микроуровне (размер частиц менее 10 мкм) компоненты смеси образуют взаимопроникающую сетчатую структуру, которая обеспечивает наполненному полимеру эффект дополнительной деструкции. Как известно, наполнитель может скапливаться в менее упорядоченных областях полимера. Кроме того, плотность упаковки макромолекул в граничных слоях системы «полимер - наполнитель» приблизительно вдвое меньше, чем в остальном объеме неупорядоченной фазы полимера. Поэтому при уничтожении наполнителя бактериями облегчается доступ микроорганизмов к менее стойкой по отношению к биодеструкции части полимера.

Биоразлагаемые материалы с активным растительным наполнителем впервые появились в 70-80-е гг. XX в. на рынке упаковки в США, Италии, Германии. Это были композиции крахмала с различными синтетическими полимерами. По сравнению с термопластами на основе пластифицированного крахмала они удачно сочетали технологичность и высокие эксплуатационные характеристики, присущие синтетическому компоненту, со способностью к биодеструкции, обусловленной наличием в их составе природного полимера (крахмала).

Чаще всего крахмалом модифицировали полиэтилен, пластик, наиболее востребованный не только в индустрии упаковки, но имеющий широкий диапазон использования в пищевой и легкой промышленности, медицине и других отраслях. Для получения термопластичных смесей «полимер - крахмал» полисахарид обычно пластифицировали глицерином и водой. Смешение компонентов осуществлялось в экструдере при температуре 150 °С.

Полярный крахмал плохо совместим с неполярным полиэтиленом, поэтому современные исследования по улучшению сродства природного и синтетического полимеров проводятся в двух направлениях:

- получение смесей крахмала с сополимерами этилена или другими, более полярными полимерами;
- модифицирование крахмалов с целью повышения их совместимости с полиэтиленом.

Наиболее часто в смесях с крахмалом используют сополимеры этилена с винилацетатом (СЭВА) или продукты омыления ацетатных групп в этих сополимерах. Изучены также композиции крахмала с сополимером этилена и пропилена, полистиролом. Экструзией получены смеси крахмалов восковой или нативной кукурузы, а также высоко-

амилозного крахмала марки Nylon с сополимером этилена и винилового спирта (ЭВС, 56 % звеньев  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})$ ). Хорошо формуется композиция крахмала с сополимером этилена, пропилена и малеинового ангидрида, а также с сополимером полистирола и малеинового ангидрида. Они обладают удовлетворительными механическими характеристиками и способны к биоразложению под действием спор грибов *Penicillium funiculogum*.

В отношении улучшения соединений с неполярными полимерами типа полиэтилена и полипропилена перспективными являются эфиры крахмала и высших жирных кислот. Причем эфирные группы с длинными алкильными радикалами не только увеличивают совместимость крахмала с неполярным синтетическим компонентом, но и действуют как внутренние пластификаторы. Однако скорость биodeградации таких композитов по сравнению со смесями «полиэтилен - немодифицированный крахмал» меньше. Из смеси полиэтилена высокого давления и крахмала, модифицированного введением в его молекулы холестерина остатков, получены рукавные пленки. По сравнению с материалами из нативного крахмала пленки более однородны и характеризуются большей прочностью. Их биodeградация в компосте проходит быстрее, очевидно, за счет разрыхления структуры крахмала крупными холестериновыми фрагментами.

Наиболее известным и крупнотоннажно выпускаемым синтетическим продуктом, содержащим в качестве активного биоразлагаемого наполнителя крахмал, является материал Mater-Bi™ (марки AT 05H, AF 05H, A 105H, AB 05H, AB 06H, AF 10H). Его промышленное производство осуществляет фирма Novamont S.p.A (Италия). Композит получают на основе смеси крахмала с поликапролактоном, или ЭВС. Он высокоэкономичен, подвергается вторичной переработке. Разлагается в почве как в аэробных, так и в анаэробных условиях без выделения вредных продуктов и твердых остатков за 60 суток. Этот материал способен также разлагаться в воде и компосте. В водной среде быстро вымывается пластификатор. Основные способы переработки (в зависимости от марки) - экструзия (в том числе с последующим раздуванием заготовки), термоформование, литье под давлением, штамповка.

Однако наиболее удачным сочетанием ценных эксплуатационных характеристик (термопластичность, способность образовывать смеси с многотоннажными полимерами, такими, как полиэтилен, полипропи-

лен) вместе с экологической безвредностью (в том числе и биосовместимостью), а также биodeградебельностью обладает новый класс полимеров - полиоксiалканоатов. Наиболее важным и перспективным представителем этого класса полимеров является полигидроксibuтират (ПГБ), исследование физико-химических свойств которого началось в последние годы.

Направление биоразрушающихся пластиков на основе природных ингредиентов интересно прежде всего полной воспроизводимостью и неограниченностью сырья. Основной задачей исследователей биополимерных материалов является обеспечение необходимого уровня технологических и эксплуатационных свойств, соответствующих традиционным синтетическим полимерам.

В настоящее время потребность в разлагаемых материалах достаточно велика. В экономически развитых странах, например, большая часть одноразовой упаковки производится из биоразрушающихся пластмасс.

В России разработкой биоразлагаемых полимерных материалов для применения в различных областях народного хозяйства занимаются в НПО по крахмалопродуктам совместно с Проблемной лабораторией полимеров МГУ, на кафедре «Технологии переработки пластмасс и полимерных композитов» МИТХТ совместно с лабораториями ИБХ РАН, ИБХФ РАН и ИХФ РАН, в Университете прикладной биотехнологии и др. Создаются новые направления и проводятся исследования по разработке широкого ассортимента материалов на основе различных видов крахмалов, лигнинов, белков, целлюлозы, полигидроксibuтирата.

Существует 2 основных направления создания биоразлагаемых материалов:

- Использование природных полимеров (крахмал, производные целлюлозы, хитозан, полигидроксiалканоаты и др.);
- Придание биоразлагаемых свойств синтетическим полимерам.

Остановимся более подробно на биоразлагаемых полимерах (рис. 1.7). Наиболее перспективные из них - это возобновляемые, в первую очередь полисахариды (углеводы).

С помощью ферментативного катализа, методом биотехнологии из углеводов получают алифатические полиэфиры, полигидроксiалканоаты, включая полилактид (ПЛА, PLA), полигидроксibuтират (ПГБ, PHB), их аналоги и сополимеры. Их используют в том же качестве, что

и синтетические полимеры - полиэтилен, полипропилен, полистирол и др. Кроме того, они могут перерабатываться на имеющемся стандартном оборудовании.

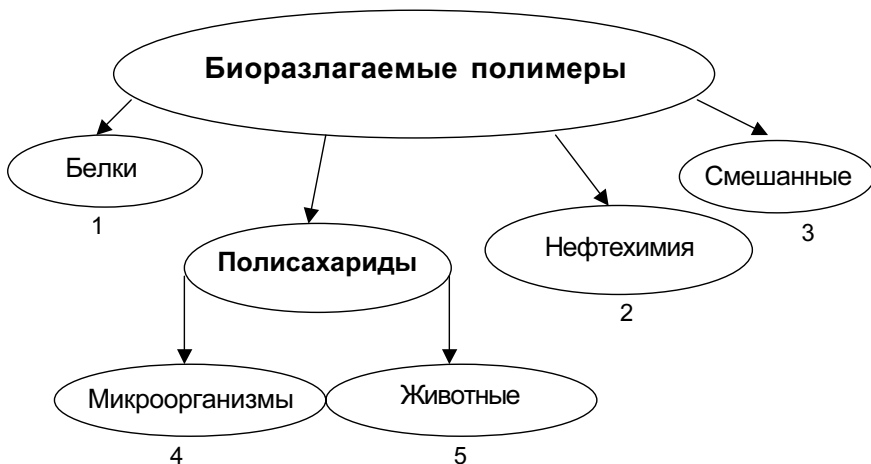


Рис. 1.7. Источники получения биоразлагаемых полимеров: 1 - кератин, коллаген, фиброин; 2 - алифатически и алифатически-ароматические полиэфиры, ПЛА, поликапролактон, полиэфтрамиды, полиуретаны; 3 - модифицированные крахмал и целлюлоза; 4 - алифатические полиэфиры, поли(гидр)оксиалканоаты: поли(гидр)оксибутират (ПГБ, РНВ); полилактид (ПЛА, PLA) и др.; 5 - хитин; хитозан

#### **1.4. ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ БИОПОЛИМЕРОВ (НА ПРИМЕРЕ КРАХМАЛА, ПОЛИЛАКТАТА, КСАНТАНА, ХИТИНА И ХИТОЗАНА)**

**Ф**ундаментальными исследованиями в области биополимеров занимались давно и долго, но все они проводились на клеточно-молекулярном уровне и касались биохимии, физики крахмала, целлюлозы, полипептидов. Исследовались высокомолекулярные природные соединения, являющиеся структурной, основой всех живых организмов и играющие определяющую роль в процессах жизнедеятельности - белки, нуклеиновые кислоты и полисахариды относящиеся к биополимерам; известны также смешанные биополимеры - гликопротеиды, липопротеиды, гликолипиды. Получали и опытные образцы в лабораторных условиях, описывали области применения, но никогда дело не доходило до средне или более того крупнотоннажного производства.

В данном разделе, на основе исследований российских ученых (А. И. Суворовой, д-ра хим. наук, проф., зав. кафедрой химии высокомолекулярных соединений УГУ, И. С. Тюковой, канд. хим. наук, доцента кафедры и Е. И. Труфановой аспиранта) рассматривается влияние добавок низкомолекулярных веществ, температуры и механических воздействий на структуру и свойства крахмала. Изучены смеси крахмала с синтетическими полимерами, такими, как сополимеры этилена с винилацетатом, виниловым спиртом, акриловой кислотой, с производными целлюлозы и с другими природными полимерами. Такие смеси могут быть использованы для создания новых экологически безопасных биоразлагаемых материалов для изготовления пленок, упаковок и различных изделий для кратковременного использования.

Пример исследований на основе крахмала выбран нами не случайно, так как общеизвестно, что один из мировых лидеров в области по разработке и производству биотоплива и биополимеров США, является не только мировым производителем кукурузы, но и практикуется на производстве и применении кукурузного крахмала.

Современная техника требует создания полимерных материалов, свойства которых не изменяются при эксплуатации в течение длительного времени. Воздействие окружающей среды (воды, кислорода воз-

духа, солнечного света и биологических агентов - микробов, грибов, насекомых и др.) сокращает срок службы многих изделий из полимерных материалов. В связи с этим возникает необходимость создания и использования специальных стабилизаторов и биопротекторов. Вместе с тем огромное количество полимерных материалов и изделий из них, применяемое в настоящее время для разных целей, приводит к необходимости их уничтожения или захоронения по окончании срока службы. Многие полимеры в окружающей среде разлагаются в течение достаточно длительного времени, поэтому создание биodeградируемых материалов - такая же важная задача, как и их стабилизация.

Применяемые в быту полимеры, пластмассы и пленочные материалы после их использования должны достаточно быстро деградировать под воздействием окружающей среды: химических (кислород воздуха, вода), физических (солнечный свет, тепло) и биологических (бактерии, грибы, дрожжи, насекомые) факторов. Эти факторы действуют синергически и в конечном итоге приводят к фрагментации полимера за счет деструкции макромолекул и превращения их в низкомолекулярные соединения, способные участвовать в естественном круговороте веществ в природе. В строгом понимании термин «биodeградация полимера» означает ухудшение физических и химических свойств, снижение молекулярной массы полимера вплоть до образования  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$  и других низкомолекулярных продуктов под влиянием микроорганизмов в аэробных и анаэробных условиях.

Природные полимеры (целлюлоза, крахмал, хитин, полипептиды и др.) под влиянием различных микроорганизмов или продуцируемых ими ферментов разлагаются на низкомолекулярные вещества, участвующие в метаболизме простейших форм жизни. Ферменты играют роль катализаторов, облегчающих распад главной цепи полимера. В ходе эволюции возникли специфические ферменты, избирательно разрушающие природные высокомолекулярные соединения, действующие, например, на целлюлозу, белки и другие природные полимеры. Так, амилаза вызывает распад молекулы крахмала. Ферменты, способные вызывать деструкцию синтетических полимеров, таких, как полиолефины или поливиниловые полимеры, в природе отсутствуют. Однако полимеры именно этих классов наиболее широко применяются при создании различных упаковочных материалов и изделий для кратковременного применения. Эти отходы составляют большую часть бытового

мусора во всех промышленно развитых странах. В последние годы возрос интерес к материалам на основе природных полимеров, таких, как (крахмал и хитин), структура которых позволяет им участвовать в круговороте веществ и поэтому быть экологически безопасными.

Показано, что для создания таких материалов наиболее перспективно и экономически выгодно использование природных полимеров, которые постоянно воспроизводятся. Синтезу новых биоразлагаемых полимеров и химической модификации природных посвящено много теоретических исследований. Методы оценки способности полимерных материалов к биодegradации, основанные главным образом на анализе продуктов жизнедеятельности микроорганизмов, разлагающих полимеры, разработаны и введены в стандарты разных стран.



## 2. ИНДУСТРИЯ УПАКОВОК НА ОСНОВЕ БИОПОЛИМЕРОВ

Упаковка занимает важное место в жизни современного человеческого сообщества. Ее доля в общем объеме производства постоянно увеличивается. В свою очередь, наблюдается устойчивая тенденция к увеличению доли полимеров в общей массе материалов, применяемых в качестве упаковки. Так, если доля бумажной упаковки (по данным на 2007 г.) составляет около 60 %, то полимерной - 30 %, и она будет возрастать.

Хотя активная упаковка появилась уже около десяти лет назад, информации о ней явно не хватает. Мы решили восполнить этот пробел, поскольку упаковка товаров в материалы, обладающие свойством не только продлевать срок хранения, но и менять в лучшую сторону сам состав продукта - дело чрезвычайно полезное и перспективное.

В промышленности по переработке пластмасс в изделия упаковка занимает также лидирующее положение (рис. 2.1).

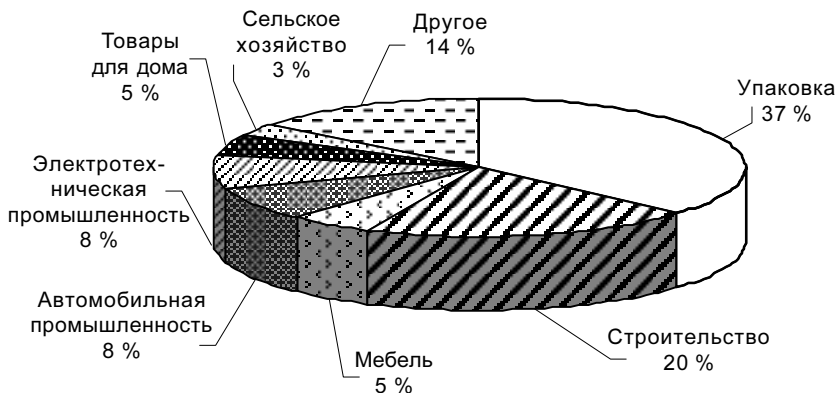


Рис. 2.1. Применение полимерных материалов в разных отраслях

Потребности мирового рынка ведут к увеличению темпов и объемов производства отдельных типов полимерного сырья. Так, по данным компании VKE/BASF, подавляющее количество полимеров будет приходиться лишь на немногие типы термопластичных материалов. Ожидается (рис. 2.2), что к 2010 г. выпуск отдельных видов полимеров составит (по видам в млн. т): полиэтилен низкой плотности и линейный полиэтилен - 43,5; полиэтилен высокой плотности - 37,5; полипропилен - 53; поливинилхлорид - 40,5; полистирол - 19,9; полиэтилентерефталат - 19, остальные - 4-5 классов по убывающей от 14 до 3 % (полиуретаны, поликарбонат, полиамид и др.). Таким образом, появления крупнотоннажных производств новых классов полимеров до 2010 г. не ожидается, а дальнейшее развитие получат производства традиционных пяти-шести классов, составляющих 90-95 % всей номенклатуры полимеров, используемых в качестве основы для тары и упаковки.

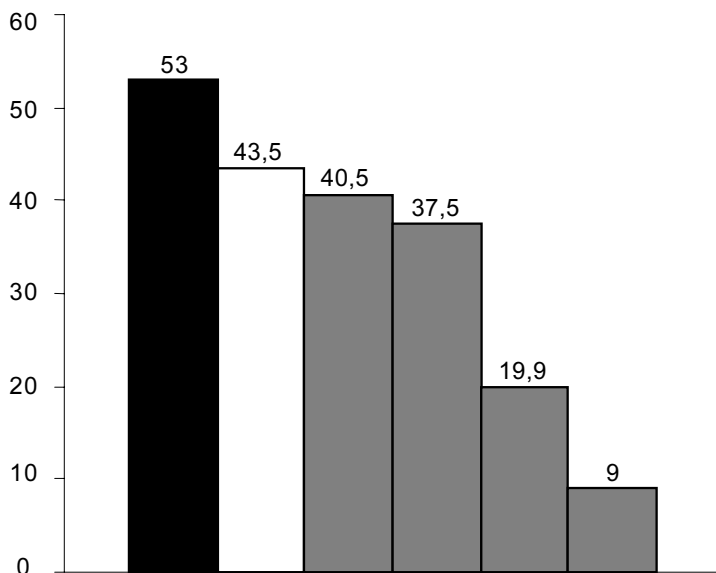


Рис. 2.2. Объемы производства отдельных видов полимерных материалов к 2010 г., млн. т: ■ - ПП; □ - ПЭ низкой плотности и линейный; ▨ - ПВХ; ▩ - ПЭ высокой плотности; ▤ - ПС; ▥ - ПЭТ

Одним из основных видов, применяемых для изготовления упаковки, являются листовые и пленочные полуфабрикаты (до стадии формирования конкретных видов упаковки). Их потребление в мире возрастает с каждым годом, но ассортимент не расширяется. Пленки и листы изготавливают в основном из поливинилхлорида (ПВХ), полистирола (ПС), полипропилена (ПП), полиэтилентерефталата (ПЭТ). По данным JKV Seminar 2003 Folienextrusion, наблюдается неуклонная тенденция роста пленок их ПВХ, ПС, ПП от 50-600 до 600-800 тыс. т (к 2010 г.); несколько меньший темп для ПЭТ-пленок: от 200 до 500 тыс. т.

Структура потребления "формных" (сохраняющих форму заготовки) изделий из полимеров будет до 2010 г. поддерживаться в следующих пропорциях: полипропилен (44-45 %), полистирол (38-40 %), пленки из ориентированного полистирола - БОПС и БОПС/ОПС (13 %), прочие - ПВХ, ПЭТ и др. (около 5 %). Такие объемы производства упаковочных материалов неизбежно приведут к экологической угрозе населению, так как использованная упаковка большей частью не уничтожается.

Время разложения (деградации) изделий из полиэтилена (ПЭ) в окружающей среде составляет около 50 лет, для изделий из ПС этот срок растягивается на 80 лет. Как показала мировая практика, сбор и сортировка пластикового мусора затруднены и с экономической точки зрения нерентабельны.

В связи с этим необходимо применять материалы со специальными качествами, которые не ухудшали бы свойства упаковки, незначительно влияли бы на технологические режимы переработки их в изделия, а само изделие после выполнения своего прямого назначения (упаковки) начинало самостоятельно разрушаться после попадания в окружающую среду в заданные сроки до конечных продуктов - воды и углекислого газа. Иными словами, изделие (упаковка) должно выполнить экологическую функцию.

С развитием техники и технологии получения упаковочных материалов расширяются функции упаковки. Из инертного, индифферентного барьера между пищевым продуктом и окружающей средой упаковка в настоящее время все больше превращается в фактор производства, поскольку с ее помощью можно:

- направленно изменять состав продукта. В этом случае для изготовления упаковки применяются биологически активные материалы

с иммобилизованными ферментами (добавка плотно удерживается в матрице полимерного материала).

- защищать продукты питания от микробиальной порчи, продлевая тем самым время их "жизни". К примеру, срок хранения колбасной продукции в "активной" оболочке увеличивается в 2-3 раза;

- создавать оптимальную газовую среду внутри оболочки, что широко используется при хранении продуктов питания в модифицированной и регулируемой среде. Применение такой упаковки для розничной продажи нецелесообразно из-за довольно высокой цены. Однако на западе широко используется метод складского хранения овощей и фруктов в больших мешках с окошечком из селективно-проницаемого материала. Фрукты, сохраненные таким образом, гораздо дольше остаются свежими, упаковка окупается за счет устранения причин порчи и усыхания товара;

- регулировать температуру обработки продуктов питания в условиях микроволнового нагрева (например, используя металлизированные полимерные материалы). Продукт в металлизированной упаковке в СВЧ-печи может разогреваться до 200 °С и выше. В этом случае большая часть тепла генерируется в покрытии, и продукт поджаривается как на сковороде, что недостижимо при микроволновом нагреве.

Такие упаковки по праву называются "активными". Это направление представляет несомненный интерес, поскольку введение добавки не в пищу, а в матрицу полимерной оболочки позволяет пролонгировать действие добавки, регулируя скорость ее массопереноса в пищевой продукт. При этом обеспечивается необходимый градиент концентрации добавки на поверхности защитной оболочки, непосредственно контактирующей с пищевым продуктом. Важным преимуществом "активных" упаковок является то, что благодаря иммобилизации добавок миграция их в пищевой продукт сведена к минимуму (или оптимально регулируется), поскольку, по последним данным, многие пищевые добавки таят в себе определенную угрозу здоровью. Например, известная всем лимонная кислота, часто вводимая в состав продуктов, несмотря на свою кажущуюся "безобидность", может оказаться вредной при избыточном потреблении. Конечно, при нормальном питании такое воздействие будет незаметным, однако для определенной группы людей, в рационе которых консервы и полуфабрикаты составляют значительную часть, такие пищевые добавки могут быть действительно вредными.

**Активная упаковка для молока.** Организм некоторых людей не усваивает молоко, что генетически обусловлено дефицитом выработки у них фермента, расщепляющего молочный сахар (лактозу). Введение лактазы - фермента, гидролизующего молочный сахар, в полимерную основу упаковочного материала позволяет получать диетический продукт - "безлактозное молоко".

Высокое содержание холестерина (неправильно называемого холестеринном) в плазме крови человека обычно связывают с повышением риска сердечно-сосудистых заболеваний. Одним из путей снижения уровня холестерина в плазме может быть назначение больным специальных препаратов. Вместе с тем при необходимости можно эффективно снижать содержание холестерина в молоке и молочных продуктах с помощью холестеролредуктазы, иммобилизованной в упаковочном полимерном материале, который находится в непосредственном контакте с жидкими продуктами.

Технология их получения относится к нетрадиционной области переработки пластмасс и имеет некоторые особенности, составляющие секрет (know-how) фирм-производителей активных пленок. Ниже представим последние разработки в этой сфере.

**Активная пленка CRYOVAC для сыра.** Фирмой W. R. Grace & Co., основавшей CRYOVAC, разработана "дышащая" пленка для упаковки сыров, которая содержит барьерный слой из сополимера нейлона и ароматического сомономера, а также пленка аналогичного назначения с барьерным слоем, выполненным из смеси нейлона и сополимера этилена и винилового спирта.

Сегодняшний уровень упаковочных материалов для сыроделия представлен пленкой с барьерным слоем из сополимера винилиденхлорида. В состав пленки входят также до 10 слоев различного назначения:

- наружный слой, обеспечивающий удовлетворительное качество печатной информации, которую несет упаковка;
- слой, придающий упаковке механическую прочность при ударах, воздействии абразива, острых предметов и т.п.;
- герметизирующий слой, позволяющий с помощью сварки, склеивания или иным методом изолировать объем упаковки от окружающей среды и т. д.

К сожалению, пленки, в состав которых входит ПВДХ, являются плохим барьером для  $O_2$ . Это вынуждает производителей увеличивать

толщину газонепроницаемого слоя, что делает упаковку менее удобной и приводит к удорожанию пленки. Для регулирования газопроницаемости подобных пленок в состав слоев вводят дополнительные иономеры, т.е. полимеры, получаемые взаимодействием олефинов и органических кислот с последующей нейтрализацией кислотных групп ионами металлов. Это значительно увеличивает стоимость пленок фирмы CRYOVAC Inc. (США), которая поставляет на мировой рынок многослойные пленки для вызревания сыров, имеющие барьерный слой из поливинилиденхлорида (ПВДХ). Он оптимально сочетает низкую проницаемость по отношению к  $O_2$  и достаточно большую - для  $CO_2$ . Типичным примером является пленка со средним слоем из ПВДХ и наружными - из полиолефина и ПА.

*Требования к пленочным материалам для упаковывания сыров:*

Общие - нетоксичность, механическая прочность, нейтральность по отношению к вкусу и запаху упакованного продукта и др.

Специальные - низкая кислородопроницаемость (не более  $400 \text{ см}^3/\text{м}^2 \text{ сут. атм}$ ) для предотвращения роста плесени.

Ограниченная влагопроницаемость (не более  $0,02 \text{ кг}/\text{м}^2 \text{ сут.}$ ) для предотвращения усушки продукта; проницаемость для  $CO_2$ , образующегося при созревании сыра ( $500\text{-}2500 \text{ см}^3/\text{м}^2 \text{ сут. атм}$ ).

***Избирательные пленки ("smart films")***. Это пленки, регулирующие миграцию кислорода и углекислого газа между упаковкой и окружающим воздухом. Для дышащих продуктов, таких, как фрукты и овощи (особенно сильно дышат резаные фрукты, а также брокколи, цветная капуста и морковь), для контроля дыхания и дозревания упаковочного продукта нужно обеспечить проникновение небольшого количества кислорода через пленку, иначе продуктам угрожает порча и, что еще более опасно, может наступить развитие болезнетворных анаэробных бактерий ботулизма.

Пленка, покрытая окислами кремния, иначе называемая "гибким стеклом" или QLF-пленкой (quartz - like film = пленка, похожая на кварцевое стекло). В качестве подложки здесь обычно применяется пленка из полиэтилентерефталата (PET), на которую наносится тонкий слой ( $0,00007\text{-}0,0002 \text{ мм}$ )  $SiO_x$  ( $x=1,5\text{-}2$ ), придающий пленке свойства барьерности к кислороду и водяному пару и сохраняющий прозрачность и проницаемость материала для микроволнового излучения, а также возможность использования детекторов металла для продуктов в этой упаковке.

В настоящее время из этой пленки изготавливаются пакеты с высокими барьерными свойствами для упаковки соленых закусок в инертных газах, пакетов для печенья и крекеров, пакетов для вина и фруктовых соков, оберток для веществ, ароматизирующих конфеты и жевательные резинки, для изделий из мяса, сыра, а также прозрачные крышки подносов с охлажденными пищевыми продуктами, особенно предназначенных для подогревания в микроволновых печах.

**Пленка с базиликом.** Профессор Иосиф Мильтц из Технического университета Технион-Израиль (Хайфа) придумал очень интересный способ улучшить полимерную упаковку, а именно сдобрить ее экстрактом базилика. Так как в базилике есть много веществ, которые тормозят развитие по крайней мере 8 патогенных микроорганизмов, например кишечной палочки, - говорит ученый. - И в то же время, если применять его экстракт в небольшом количестве, то аромат не перейдет на пищу. А коль скоро это природные вещества, при их разложении не возникнет никаких вредных побочных продуктов.

Бактерии, из-за которых портится пища, как правило, живут на ее поверхности, где и будут их наступать компоненты активной упаковки. Согласно идее профессора И. Мильтца экстракт базилика следует размещать внутри полимерной пленки. Она соприкасается с поверхностью упакованной еды, и вещества, губительные для микроорганизмов, будут доставлены по назначению. Главная проблема в том, что пленку делают при слишком высокой температуре, чтобы нежные молекулы пряных бактерицидных ароматов смогли ее выдержать. Кроме того, они должны выходить только внутрь и не появляться с наружной стороны упаковки. Для того чтобы разом преодолеть оба препятствия, израильские ученые стали делать упаковку из двух слоев, один из которых - а именно тот, что будет расположен внутри - состоит из пористого материала. В нем-то и находится экстракт базилика.

Новая пленка для упаковки уже прошла первые испытания - оказалось, что она способствует хранению сыра. Сейчас ученые испытывают мясо, рыбу, фрукты и овощи.

## 2.1 ПРИМЕНЕНИЕ АКТИВНЫХ ПЛЕНОК

**П**редставим общие принципы использования активных пленок. Технологии упаковки с применением активных упаковок включают:

- введение в упаковку или упаковочный материал (обычно пластиковые пленки) химических реагентов, таких, как порошкообразный оксид железа, карбоксид железа и другие соединения железа, либо энзимов, например гликозидазы, поглощающих и удаляющих кислород (oxygen scavengers) из воздуха внутри упаковки;
- введение в упаковку веществ, выделяющих или поглощающих углекислый газ (carbon dioxide emitters or CO<sub>2</sub> scavengers), а также осуществляющих управление содержанием углекислого газа внутри упаковки либо путем образования, либо путем его выделения из упаковочного материала. Такие вещества производятся либо на основе карбоната железа, либо смеси из аскорбиновой кислоты с бикарбонатом натрия или смеси карбоната железа с галогенидами металлов, либо содержат гидроксид кальция, которая образует карбонат кальция;
- управление концентрацией этилена в упаковке путем поглощения окисляющим средством либо металлоорганическим соединением. Чаще всего этилен удаляется путем применения перманганата калия;
- выделение этанола в виде пара внутрь упаковки в качестве фактора, тормозящего развитие микрофлоры;
- применение таких химических средств, как консерванты (например, пропионовая или сорбитоловая кислоты), бактерицидные вещества и антиоксиданты, которые выделяются упаковочным материалом и предотвращают порчу пищевого продукта;
- применение регуляторов влажности, которые поглощают избыточную влагу из окружения пищевого продукта. Для этой цели чаще всего применяют осушители, среди которых наиболее распространенным является силикагель. Используется также монмориллонит и оксид кальция;
- применение технологии, позволяющей регулировать запах и вкус (Odour and Taste Control) путем включения в упаковочный материал специальных химических веществ или молекулярных сит, которые либо химически реагируют с нежелательными компонентами содержимого упаковки, либо их поглощают. Эта технология, разработанная и запатентованная фирмой "Du Pont", заключается во включении в упаковоч-



ный материал молекулярных сит на основе алюмосиликатов с диаметром пор не менее 5,5 нанометров, которые связывают некоторые летучие соединения, выделяющиеся во время процесса старения из пищевых продуктов.

**Съедобная бумага.** Американские специалисты в области химии пищевых продуктов разработали съедобную бумагу для заворачивания бутербродов. Внешне она выглядит как самая обычная бумага, однако в действительности состоит из обработанного особым образом пюре из овощей, фруктов и ягод, которое, попав в рот, сразу же растворяется. По словам автора изобретения Тары Макхью, сотрудницы Службы сельскохозяйственных исследований в Олбени, штат Нью-Йорк, эта бумага достаточно надёжно обеспечивает герметичность продуктов и годится не только для заворачивания взятых из дома на работу сэндвичей, но и для хранения полуфабрикатов в холодильнике. Извлечённая из морозильной камеры пицца может быть помещена в духовку или микроволновую печь вместе с такой упаковкой. Исследовательница надеется, что съедобная бумага сможет вытеснить с рынка полимерные плёнки и алюминиевую фольгу, засоряющие окружающую среду. Помимо бумаги с нейтральным вкусом, предполагается выпускать также сорта с различными вкусовыми направлениями, в том числе брокколи, помидора, манго и клубники.

***Биологически разрушаемая одноразовая посуда и упаковка.***

Биологически разрушаемый материал "БИОДЕМ" (Россия) на основе природных высокомолекулярных соединений растительного происхождения (целлюлоза, крахмал и др.). Достоинствами материала являются экологическая безопасность, способность разлагаться под действием факторов окружающей среды и микроорганизмов почвы (в десятки раз быстрее, чем синтетические полимеры) при сохранении стабильности свойств в период эксплуатации. Материал и изделия из него характеризуются высокой жиростойкостью, привлекательным внешним видом; воспринимают печать, легко окрашиваются. Гранулированный материал, перерабатывается методом литья под давлением в изделия различного назначения одноразового потребления (посуда, в том числе пищевая, предметы обихода, потребительские товары), а также упаковка широкого ассортимента пищевой продукции с небольшими сроками хранения.

**Съедобная пленка.** Корпорация BioEnvelop Technologies сообщила о начале производства новой оригинальной продукции с использованием технологии BioEnvelop - съедобного лекарственного средства от детской ангины в виде пленки, которая содержит точную дозу активного ингредиента - пектина. На начальном этапе уже получены заказы от производителей фармацевтических средств на 75 тыс. дол. Ожидается, что спрос на данное средство возрастет до 1,5 млн дол. с началом осенне-зимнего сезона простуд и гриппа.

Пробный запуск технологии на рынок оказался удачным. Уникальная технология BioEnvelop позволяет максимально увеличить эффективность и функциональность активного ингредиента и создавать пленку, содержащую 50 мг активного вещества на стандартной полоске толщиной 100 мкм. BioEnvelop выпускает лекарственные средства как в виде пищевой пленки, так и в виде геля. Сферы применения данной технологии очень широки - от противопростудных безрецептурных средств до пищевых добавок и косметики.

#### **LS Cable – новое имя и обновленный модельный ряд популярных термопластавтоматов (ТПА)**

Для оптимизации дальнейшего стратегического развития своего бизнеса южнокорейский концерн LG был разделен на три группы (фактически - концерна) по направлениям деятельности:

- **LG** (электроника и химические продукты);
- **GS** (энергетика);
- **LS** (промышленное оборудование и материалы).

Предприятие группы LS (Leading Solution), занятое в производстве популярных термопластавтоматов (ТПА) под маркой LG Cable, теперь переименовано в LS Cable.

Группу LS возглавил г-н Джон Ку (John Коо), ранее на протяжении многих лет руководивший компанией LG Electronics. Обеспечив объем продаж в 87 млрд. дол. в 2004 г., концерн LS стал 15-м по этому макроэкономическому показателю частным конгломератом в Корее. В LS входят 17 компаний, среди которых LS Cable является важнейшим звеном.

Одновременно с презентацией нового логотипа компания LS Cable объявляет об эволюционных улучшениях ТПА всех своих серий. Особые успехи были достигнуты в доведении до совершенства наиболее

перспективного модельного ряда полностью электрических ТПА серии Е. ТПА последнего поколения серий D и E показаны в работе компанией "Пластавтоматик" - эксклюзивным официальным представителем с 1999 г. компании LS Cable по продажам и сервису в странах СНГ - на выставке "Интерпластика" в декабре 2005 г.

Производство ТПА компанией LS Cable на заводе Gunpo недалеко от Сеула было начато в 1969 г. по лицензии фирмы Toshiba. Тесное сотрудничество с этой японской фирмой продолжалось вплоть до 1984 г. В настоящее время для комплектации ТПА LS Cable используется исключительно японская гидравлика компаний Tokimes и Yuken. Все прочие детали, в том числе плиты и другие литые чугунные детали изготавливаются непосредственно на заводе компании, что позволяет обеспечить наилучший контроль качества.

Первые ТПА LS Cable (ранее носившие название Goldstar Cable) появились в бывшем СССР еще в 1989 г., а в 2002 г. ТПА этой марки стали самыми продаваемыми на территории СНГ и до сих пор не теряют своих лидирующих позиций.

### 3. СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ БИОПОЛИМЕРОВ

---

**Н**аибольший интерес касательно экологии и применения экологически чистых материалов вызывает строительный сектор, а именно применение тех или иных материалов на долгосрочный период. Ведь не секрет, что если речь идет о строительстве, то это на десятилетия. Но, несмотря на весьма ограниченный ассортимент строительной продукции из биополимерных материалов, повышенный интерес к новой технологии обусловлен многими факторами:

- высокие механические показатели профилей, и устойчивость к воздействию влаги и высоких температур (до 3 ч при 200 °С);
- экологическая безопасность;
- возможность вторичной переработки;
- широкий спектр его возможных применений.

Профили могут быть окрашены, легко покрываются лаком и ламинатами, без особых трудностей обрабатываются механически. Внешне профили напоминают картон или фанеру. Справедливости ради нужно отметить, что профили не лишены недостатков, присущих обычному дереву:

- они изменяют цвет под действием света;
- могут набухать в условиях повышенной влажности.

Однако эти недостатки могут быть устранены известными способами, и в принципе не вызывают особых проблем при использовании готового продукта. Технология получения древесных волокон для наполнения композиции разработана компанией JRS. Это довольно сложный процесс, конечным продуктом которого являются волокна размером 90, 120 и 300 мкм. Отходы деревообработки дробятся на ножевых и молотковых дробилках, измельчаются на мельницах тонкого помола, на валковых машинах (типа прокатного стана), на штифтовых мельницах и пр. Затем материал просеивается и фракционируется. Конечный продукт известен под торговой маркой LIGNOCEL. При компаундировании и переработке важно сохранить содержание влаги в древесных волокнах на уровне 1-3 %, но не ниже, так как при этом теряется их гибкость, и вследствие этого ухудшаются свойства про-

филя. Использование мягких пород дерева, а также отходов сельскохозяйственных культур (стеблей кукурузы, риса, сахарного тростника, маиса и пр.) способствует повышению качества экструдированных профилей.

На симпозиуме в Вене были представлены два материала для производства профилей - TECH-WOOD и FASALEX. Состав композиций, естественно, запатентован и держится в строжайшем секрете. Однако известно, что в качестве связующего могут использоваться многие термопластичные материалы, как правило, ПП, ПВХ или биоразлагаемые полимеры.

**TECH-WOOD** - инновационный продукт, состоящий из натуральных древесных волокон (обычно сосны) определенного размера в количестве до 75 % массы и полимерного связующего (чаще ПП). Готовые профили имеют высокую прочность (60-70 МПа) и модуль упругости (7000-8200 МПа). Материал не теряет своих свойств в течение 3-4 циклов переработки.

**FASALEX** содержит 60 % отходов деревообработки, 20 % крахмала (из риса, кукурузы, сои и пр.) и 20 % полимерного связующего. В настоящее время ведутся работы по созданию компаунда, пригодного для производства профилей для наружного применения.

Высоконаполненные системы требуют специально разработанной оснастки. Формующая головка должна обеспечивать высокое качество профиля. Для технологии экструзии "жидкое дерево" была разработана головка такой конструкции, которая ориентирует древесные волокна вдоль направления экструзии, что способствует увеличению механических свойств профиля. При помощи запатентованного инструмента стало возможным перерабатывать материалы, содержащие до 95 % наполнителя. Являясь продуктами высоких технологий, эти устройства гарантируют высокое качество продукции и очень удобны в обслуживании.

Для продавливания профилей из жидкого дерева необходимы экструдеры, развивающие высокие давления на выходе. Для этой цели идеально подходят двухшнековые машины с коническими шнеками. Производительность установок - от 80 до 600 кг/ч в зависимости от диаметра червяка. Двухшнековые экструдеры имеют широкое загрузочное отверстие, высокоэффективные системы воздушного охлаждения цилиндра, контроля и регулировки температуры шнека, бесступен-

чатую передачу крутящего момента. Экструдеры могут быть укомплектованы как синхронными, так и асинхронными двигателями. U-образная форма редуктора позволяет уменьшить габариты машины. Демонтаж при чистке шнека/цилиндра производится наиболее простым и удобным способом - с тыльной стороны машины.

Конические шнеки обеспечивают большую степень сжатия, равномерность прогрева и одинаковое для всех слоев материала время пластикации. Шнеки такой конфигурации хорошо зарекомендовали себя на практике, особенно в установках для производства оконных профилей.

Двушнековые машины могут перерабатывать как гранулированное сырье, так и порошкообразные смеси (в последнем случае придется комплектовать линию либо объемными, либо весовыми дозирующими устройствами). При переработке композиций с небольшим содержанием древесного наполнителя (5-40 %) можно использовать или одночервячные экструдеры, или двушнековые установки с параллельными шнеками. Основные отличия в комплектации линии для наполненной системы с невысоким содержанием наполнителя и "жидкого дерева", когда, по сути, термопласт становится обычным связующим. Стоимость калибратора и устройства водяного охлаждения часто соизмерима со стоимостью экструдера. К примеру затраты на сырье составят около 0,5 дол./кг для порошкообразного сырья и около 1 дол./кг для гранулированного. Таким образом, можно оценить экономическую привлекательность подобного проекта, либо сравнить с затратами на запуск/производство ПВХ профилей.

Австрийский институт агротехнологии разработал и внедрил в промышленное производство новую, революционную технологию производства строительных профильно-погонажных изделий.

По этой технологии не нужно расходовать деловую древесину - достаточно всего лишь засыпать особый гранулят в экструдер, и далее профиль получается по той же технологии, что и привычная во всем мире экструзия ПВХ профилей. Эта технология условно названа "жидкое дерево", что точно отражает суть процесса.

В состав исходного сырья входят отходы деревообработки (до 70 %), отходы переработки початков целлюлозы и растительного сырья для текстильной промышленности, отходы производства растительных масел, некоторые биополимеры в качестве связующего, некото-

рые химически безвредные добавки и т.п. Связующими в составе являются биополимеры: казеин, продукты переработки отходов мясной промышленности и пр.

При экструзии в состав компаунда вводят гидрофобные добавки, и эти профили не боятся сырости. В США весьма популярны такие профили для изготовления настилов причалов и пирсов, для чего традиционное дерево нужно менять каждые 5 лет. При введении в состав компаунда антипиренов и антисептиков получают профиль, защищенный от огня и гниения на всю глубину профиля. Самые лучшие финские пинотексы обеспечивают проникновение вещества в профиль максимум на 0,5 мм и не спасают ни от гнили, ни от огня.

Одно из главнейших преимуществ таких профилей - возможность экструзии пустотных профилей, облегчающих вес, что требует меньше материальных затрат, а значит, ведет к удешевлению и убыстрению строительства. Внутри пустот прокладываются провода, наличие пустот позволяет монтировать такие профили без гвоздей и шурупов, простым защелкиванием на клеммах. Разобрать их тоже легко, не ломая и сохраняя для дальнейшего использования. Традиционный плитус, например, оторвав монтировкой, использовать второй раз затруднительно.

В отличие от широко представленных на нашем рынке MDF профилей и панелей, профили "Fasalex" (условное название нового продукта) не содержат никаких фенолформальдегидных смол. Их связующее - биополимеры - абсолютно экологически безопасны, что подтверждено различными экологическими сертификатами, выданными Институтом агробιοтехнологии. Профили "Fasalex" являются биоразлагаемыми полимерами. При использовании листовой экструзионной фильеры можно экструдировать мебельные листы шириной до 3 м, различной толщины, то есть заменить вредную, устаревшую и энергозатратную технологию производства листов ДСП и ДВП.

Подобные "Fasalex" профили можно декорировать всеми известными способами: фанеровать шпоном, ламинировать пленками и листовыми пластиками, красить любыми красками и лаками. Механическая обработка такая же, как и для традиционных профилей (резка, сверление, шлифовка и т.п.).

В настоящее время разработаны и испытаны многокамерные оконные профили "Ekutherm", экструдированные из состава "Fasalex", теп-

лотехнические и физико-механические характеристики которых намного превосходят как традиционные деревянные окна, так и деревянные окна "улучшенной" конструкции с заполнением стеклопакетами. При этом они дешевле, и при развитии системы стоимость "Fasalex" профилей может снижаться, в том числе и за счет использования (до 70 %) местного сырья и отходов.

**Fasal** - термопластичный гранулированный материал, который содержит около 50 % древесины, например, лесосечных отходов или опилок. Соотношение размера частиц и воды является очень важным (критическим) параметром. Другие компоненты - кукуруза, в форме зерен или муки, и натуральные смолы. После добавления небольших количеств пигмента, смазочных материалов и пластификатора, сухая смесь расплавляется в экструдере и выдавливается. Гранулы производятся горячей штамповкой или в грануляторе после охлаждения.

Гранулы FASAL имеют тот же размер, что и гранулы обычно продаваемых полимеров, но содержат около 10 % воды. Эта величина чрезвычайно важна для протекания процесса экструзии и они должны предохраняться от высыхания. FASAL может перерабатываться в любом стандартном экструдере, предназначенном для переработки пластмасс. Рекомендуются шнеки с низким давлением, такие например, как используемые обычно для переработки ПВХ. Низкие скорости снижают динамическое давление, следовательно, более предпочтительны. Сохранение давления обычно не требуется. Так как по составу, FASAL можно отнести к древесным материалам то и обращаться с ним можно аналогичным образом, т.е. обычными технологиями, как например, резание, точение, фрезерование и т.п. Для обработки поверхности деталей наиболее подходят краски и порошковые покрытия, позволяющие задать цвет и увеличить устойчивость к загрязнению и влажности. Тем не менее FASAL может окрашиваться неорганическими пигментами или органическими красками во всех возможных вариантах, использоваться везде, где желателен союз достоинств древесины и возможности быстрой и легкой обработки.

Новый Fasal® Progress содержит кроме обычного сырья для Fasal® также богатые белком отходы пищевой, текстильной и кожевенной промышленности. Он позволяет производить жесткие и гибкие детали. Эти компоненты имеют естественную природу, а следовательно поддаются биологическому разложению. Тем не менее Fasal®



Progress показывает высокую влагостойкость и малое набухание.

**Fasalex** - содержит 60 % отходов деревообработки, 20 % крахмала (из риса, кукурузы, сои и пр.) и 20 % полимерного связующего. В настоящее время ведутся работы по созданию компаунда, пригодного для производства профилей для наружного применения.

Рынок профилей, экструдированных по технологии "жидкое дерево", существует пока только в Америке. Общая мощность производства в 1999 г. составила 150 000 т. В Европе рынок пока никем не занят, за исключением нескольких "демонстрационных" производств. По-видимому, самый перспективный рынок экологически чистого материала сформируется в Японии, где все чаще возникают сомнения по поводу безопасности применения ПВХ и других пластиков в жилищном строительстве.

Надеемся, что в странах СНГ будут запущены подобные линии и, разработаны еще более совершенные технологии производства экологически безопасных материалов. Пока же те предприятия, которые собираются заниматься производством таких наполнителей или переработкой порошкообразных составов, должны учесть токсическое и аллергенное воздействие некоторых растений на организм человека, а также повышенную пожаро- и взрывоопасность подобных цехов.

**FasalexR** - промышленное производство материала по этой технологии организовано в Австрии фирмой "Фазалекс". FasalexR - это новшество, в котором положительные свойства древесины сочетаются с гибкостью техники пластмассовой промышленности, позволяя превращать волокнистые отходы в продукты высокого качества.

В композиции используется исключительно биоразлагаемое сырье: дерево, как например, стружки и опилки - основные компоненты. Обычная кукуруза использована в качестве связующего материала. Третий компонент - естественная смола и биоразлагаемые экологические пластмассы. Эти три компонента обрабатываются, чтобы сформировать гранулы по всемирно запатентованной технологии. Гранулы затем перерабатываются для производства высококачественных профилей.

Это - высококачественный, прогрессивный материал для многообразного применения, биоразлагаемый и полностью способный к повторной переработке, который содержит: 60 частей - древесные отходы, 20 - натуральная смола или биоразлагаемый пластик, 20 - кукуруза, рис или соя.

FasalexR - изотропный, антистатический, гомогенный материал, который доказал свою устойчивость, прочность и сопротивление разбуханию даже для больших размеров. Он также огнестойкий (пожарный класс защиты В1). В fasalexR используется естественное сырье, но он еще имеет большие возможности для развития технологии производства и применения. Для обработки fasalexR продуктов используются фактически обычные и многократно испытанные в деревообработке техника и материалы.

Склеивание, резание, фрезерование, шлифование, привинчивание и прибивание создают бесконечные возможности. FasalexR также позволяет осуществлять большое разнообразие свойств поверхностей деталей. Прессованные элементы могут покрываться краской или лаком, пленками, порошковыми составами или фанероваться при помощи обычных клеев. Добавляя пигменты непосредственно в композицию, можно получать декоративные уникальные эффекты.

Австрийский изготовитель окон и дверей Josko, известный высоким качеством своих изделий, использует fasalexR для изготовления элементов дверей. Элементы прессуются, фанеруются и поступают на сборку. Фанерованные элементы не отличаются от натуральной древесины и полностью соответствуют строгим биологическим требованиям, являющимся составной частью современных стандартов.

Высокое качество и прогрессивные свойства, которые мы обнаружили в fasalexR, делают его идеальным материалом, который открывает новые горизонты.

**Fasalit** - внутренние подоконники производятся по новой технологии из материала Fasalit® M4000 из совершенно нового материала с высоким содержанием мягкого дерева и экологически чистого полимера - полипропилена. Материал Fasalit® M4000 демонстрирует великолепные свойства, которые во много раз превышают свойства обычных материалов, применяемых для производства подоконников.

Следует особо отметить его высокую прочность, низкую способность к впитыванию влаги, набуханию, отсутствию вредных веществ и результирующиеся из этого, низкие эмиссионные показатели и возможность к повторному использованию. Высокотехнологичный процесс обеспечивает производство безшовного профиля с плавными загибами в целом.

Несущий профиль кашируется высококачественным меламиновым ламинатом. Это уже зарекомендовавшее себя покрытие придаёт

Fasalit® - подоконникам великолепные поверхностные качества, такие как высокая твёрдость, прочность при ударе и при нанесении царапин, стойкость к воздействию продуктов бытовой химии, без снижения показателей его экологической чистоты.

Для повышения жёсткости профиля и с целью сохранения сырьевых ресурсов Fasalit® - подоконники выполнены в виде многокамерного профиля. Сразу же возможна сторонняя окантовка при помощи декоративной пластмассовой заглушки. Требуемое времени консервирования краевых срезов, затруднительное приклеивание или прибивание пластмассовых защитных покрытий становится ненужным. Кроме этого, с удалением использованных подоконников Fasalit® исчезают проблемы, поскольку с их отрезками можно обращаться как с обычными домашними отходами, их можно сжигать или вторично использовать.

Дизайн в подоконнике Fasalit® FX-38, с плавно исполненным загибом, находит своё полное воплощение. Этот новый продукт придаёт окну особый стиль, такой, что самые высокие требования архитектора по внутреннему оформлению помещений будут исполнены. Более того, привлекательные формы и декоры Fasalit® FX подоконников придают помещениям не теряющую со временем элегантность.

**Арбоформ** - так называется материал, полностью состоящий из растительного сырья. Его основу образует лигнин, побочный продукт целлюлозной промышленности. Во всем мире скапливается ежегодно до 50 млн. т лигнина. Инженеры смешивают лигнин с пенькой, нагревают и получают жидкий материал. Под давлением его нагнетают в пустые формы, где он отвердевает. У материала широкое применение: мебель, корпуса для часов, телевизоров, компьютеров, мобильных телефонов.

Итальянская компания Bio-On планирует начать производство полигидроксипропаната (Minerv PNA) из зеленой сахарной свеклы в 2009 г. Представители компании рассказали, что планируется вложить 15 млн. евро в производство мощностью 10 тыс. т/год, чтобы произвести полимер. Завод будет первой коммерческой единицей компании, которая делает биополимеры из сахарной свеклы, а не из сахарного тростника или крахмала. На развитие этого направления уже было выделено 5 млн. евро.

Материал разлагается в воде при комнатной температуре. Согласно заявлениям Bio-On смола полностью разлагается в речной воде в течение 10 дней. Биопластмасса Minerv PNA подходит для производства разнообразных твердых и гибких упаковочных средств, включая пищевую упаковку и бутылки. Полигидроксиалканоат обеспечивает улучшенную тепловую стабильность по сравнению с полимолочной кислотой (ПЛА).

На сегодня не существует одной "модели" производства биополимеров, да и не может существовать по той простой причине, что сферы применения их весьма разнообразны. Они будут расширяться, ибо исследования в этой перспективной области продолжаются и увеличивается финансирование на исследования. Другим фактором, является то, на что ориентирована компания, ведущая НИОКР, под чьим патронажем ведутся исследования и кто финансирует эти исследования. Наиболее коммерчески и экономически привлекательны не рискованные, а защищенные как законом, так и потребительским рынком, т.е. спросом. Рынок биополимеров весьма динамичен и сегодня составляет свыше 250 млн. т в год.

#### 4. СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ДРЕВЕСНО-ПОЛИМЕРНОЙ КОМПОЗИЦИИ

---

**Б**ум развития исследовательских работ в этой области древесно-полимерных композиций (ДПК) пришелся на 80-90-е гг. в таких странах, как Финляндия, Швеция, Германия, Италия, Голландия, Япония, США. Этап экспериментальных производств уже прошел, и сейчас начали создаваться крупные специализированные производства. Например, в Германии в октябре 2006 г. было запущено новое предприятие, специально построенное для выпуска недорогих термопластичных ДПК. Мощность первой очереди была 30 тыс. т композита в год; в перспективе - еще 70 тыс. т. Это направление биопластика ориентировано на неперенное использование синтетического полимера как связующего, и растительных компонентов из отходов возобновляемых ресурсов. Вот в чем их существенное отличие от рассмотренных выше биополимерных профилей.

**Мировой рынок ДПК.** Впервые ДПК появились на американском рынке в 1990 г. Доля Северной Америки на мировом рынке ДПК составляет около 85 %. В США и Канаде уже организовано крупномасштабное производство ДПК. Европейские же компании довольно долго игнорировали это направление, однако сейчас промышленное производство древесных композитов там уже начато, и ожидается его быстрый рост. Также рынок ДПКТ активно развивается в Китае и Японии.

Рост производства и потребления ДПК был вызван как более высокой степенью экологичности нового материала, так и более лучшими физическими свойствами по сравнению с древесностружечными плитами, а также дешевизной исходного сырья и относительной простотой технологических процессов получения.

Мировой рынок ДПК быстро приближается к 2 млрд \$. В среднем рост рынка составляет 20 % в год. Мировой рынок ДПКТ будет расти в основном за счет рынка Китая и Европы. В настоящее время более 50 % в общем производстве ДПКТ занимают декинги-продукты (террасная доска). И если в Европе этот рынок отсутствует как таковой, то в США и Канаде производство декингов из ДПКТ является основной сферой применения композитов. В ближайшие годы в США и в осо-

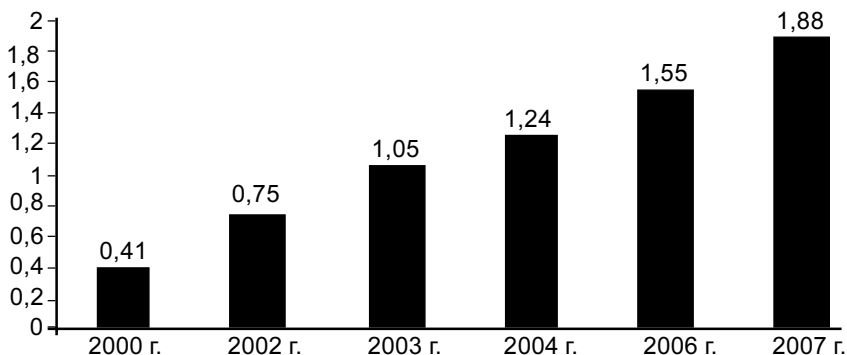


Рис. 4.1. Объем мирового производства древесно-полимерных композитов, млрд. \$

бенности в Китае и Европе будет наблюдаться интенсивный рост потребления древесно-пластмассовых композитов (рис. 4.1).

**Структура производства и потребления.** Производство ДПК уже организовано на данный момент в США, Канаде, Мексике, Аргентине, Бразилии, Германии, Австрии, Швеции, Франции, Италии, Бельгии, Чехии, Финляндии, Японии, Китае, Южной Корее, Малайзии, Иране, Австралии. Крупнейшими рынками являются рынки США, Европы, Китая и Японии. В Евросоюзе и КНР в ближайшие несколько лет быстрое развитие получит технология производства ДПК на основе термопластичных полимеров. Так, по некоторым оценкам, рынок Китая в части ДПК может составить до 10 млн. т в год. Ограниченность лесных ресурсов, большая и постоянно растущая потребность в высококачественных строительных и конструкционных материалах, являются мощными стимулами для развития рынка ДПК.

В Северной Америке основная сфера потребления - настилы (декинги). На американском рынке ДПК доля декинга (наружные настилы) составляет около 65 %. Однако в последнее время увеличивается доля строительных элементов (окна, подоконники и др.), сайдингов и кровли.

В Европе рынка настилов (декингов) вообще не существует в принципе, поэтому основная сфера применения и самый крупный сектор

применения ДПК - автомобильная промышленность (внутренние панели), Другие наиболее развитые сферы применения ДПК в Европе - строительство (оконные и дверные профили) и производство мебели. В отличие от рынка Северной Америки, на европейском рынке ДПК большой процент импорта (из США). Европейский рынок ДПК все еще слабо развит, однако он стремительно набирает обороты.

В Японии основная сфера применения ДПК-декинги (наружные настилы), стены, напольное покрытие и мебель. 70 % ДПК в Японии используется для производства декинга, изгородей, табличек, вывесок, морских свай, лестниц, перил, ступенек, крылец. Остальные 30 % - акустические панели, строительные профили и автомобильная промышленность. С 90-х гг. в Японии делают мебель из ДПКТ. Лидер на японском рынке ДПК - компания Ein Engineering Company. Рынок в Японии является очень перспективным, с динамичными темпами развития. В этой стране все чаще возникают сомнения по поводу безопасности применения ПВХ и других пластиков в жилищном строительстве. В качестве полимерной матрицы используют главным образом полиэтилен.

В Китае основная сфера применения ДПК - строительство и мебельное производство. Кроме того, организовано производство транспортных поддонов, настилов, полов, оконных и дверных профилей. Освоено производство карнизов для навески штор и занавесей, все элементы которых изготавливаются из ДПК. Также китайские предприятия производят большой ассортимент мелких интерьерных профилей: рамок для картин, декоративных раскладок и т.п.

**Мировые компании - производители ДПК.** В мире около 100 компаний занимаются производством изделий из древесно-полимерных композитов. Большинство из них - это американские и японские компании. Однако в последнее время большое количество компаний из Европы начали производить продукцию из ДПК, в частности, в Германии и Австрии. И эта тенденция роста будет пропорциональна росту рынка ДПК в Европе.

Таблица. 4.1

## Производители ДПК

Компания	Страна	Специализация
1	2	3
CPI Plastics Group Limited (Eon Outdoor Systems)	США	Производитель листов, профилей, литевых изделий из ДПКТ
CraftMaster Inc	США	Производитель отделки из ДПКТ
Crane Plastics Manufacturing	США	Производитель дверных рам, оконных и дверных профилей из ДПКТ
CreaFill Fibers Corp	США	Производитель ДПКТ
Dakota Western Corporation	США	Производитель декинга (настилов) из ДПКТ по лицензии Strandex
Davis-Standard	США	Производитель экструзионных линий
Digger Specialities Incorporated	США	
Eidai Kako Co	Япония	Производитель строительных элементов из ДПКТ по лицен- зии Strandex
EIN Engineering (EinWood)	Япония	Производитель ДПКТ. Лидер японского рынка
Entek Extruders	США	Производитель оборудования для экструзии ДПКТ
Environmental Specialty Products Inc	США	Дистрибьютор компании Trex
EPOCH Composite Products (Previously Dura- Board Inc)	США	Производитель ДПКТ, декинг (настилов) из ДПКТ
ESI Extrusion Services	США	Поставщик оборудования для производства ДПКТ



Продолжение табл.4.1

1	2	3
Fasalex	Австрия	Производитель ДПКТ - литые изделия для внутренней отделки зданий, обшивка зданий, автомобильные детали
Fiber Composites Llc	США	Производитель ДПКТ, технология производства ДПКТ
Forest Products Laboratory (FPL)	США	Производитель вывесок и табличек, дорожных знаков, кровли из ДПКТ
Formtech Enterprises Inc	США	Производитель профилей из ДПКТ на поливинилхлориде
Fypon Limited	США	
Genova Products Incorporated	США	Производитель ДПКТ
Green Tree Composites LLC	США	Производитель декинга (настилов) из ДПКТ
Grounds For Play Inc	США	Производитель парковых скамеек и столов из ДПКТ
Nortek Incorporated	США	Производитель ДПКТ и строительных элементов из ДПКТ
North Wood Plastics Inc	США	Производитель листов, профилей, литевых изделий из ДПКТ
Onaga Composites Llc	США	Технология производства ДПКТ
OnSpec Composites	США	Производитель ДПКТ
Phoenix Recycled Plastics	США	Производитель ДПКТ, декинга (настилов), мебели из ДПКТ
Plastic Lumber Company Incorporated	США	Производитель ДПКТ, строительных элементов из ДПКТ
Plastic Reclamation Ltd	Великобритания	Производитель ДПКТ

Продолжение табл.4.1

1	2	3
Plastic Recycling of Iowa Falls	США	Производитель ДПКТ
Plastival Incorporated	США\Канада	Производитель ДПКТ, декинга (настилов), изгородей, оконных профилей из ДПКТ
PME Plastic Wood Solutions	США	Производитель ДПКТ
Polima	Швеция	Производитель ДПКТ
Polyplank	Швеция	Производитель ДПКТ
Polywood Incorporated	США	Производитель ДПКТ, перил, балок, столбов, пирсов, садовой мебели, дощатых тротуаров из ДПКТ
Precision Composites Incorporated	США	Производитель листов, профилей, литевых изделий из ДПКТ
Quality Wood Treating Company	США	Производитель ДПКТ по лицензии Strandex
Reconstructed Technologies	США	Производитель ДПКТ, ж/д шпал из ДПКТ
Rockwood Specialities	США	Производитель добавок
Royal Group Technologies Limited	Канада	Производитель ДПКТ, сайдинга, кровли, декинга, калиток из ДПКТ
Saint-Gobain	Франция	Производитель ДПКТ
SBR Incorporated	США	Производитель добавок для ДПКТ
Sekisui Chemical Co Ltd	Япония	Производитель декинга из ДПКТ по лицензии Strandex
Silvadec	Франция	Производитель строительных элементов для ДПКТ по лицензии Strandex

Продолжение табл.4.1

1	2	3
Southern Wood Services	США	Производитель добавок для ДПКТ
Strandex Corporation	США	Технология производства ДПКТ
Suzuhide Corp	Япония	Производитель ДПКТ
Tamko Roofing Products Incorporated	США	Производитель ДПКТ, кровли из ДПКТ
Tapco International Corpotation	США	Производитель ДПКТ, строительных элементов из ДПКТ
TechWood	Голландия	Производитель профилей из ДПКТ
Tendura Incorporated	США	Производитель ДПКТ, строительных элементов из ДПКТ - напольное покрытие, крыльцо
TimbaPlus	Великобритания	Производитель ДПКТ, дверных рам из ДПКТ
Toban Corp	Япония	Производитель ДПКТ
TREX	США	Производитель ДПКТ, декинга из ДПКТ
Tri-Ex Composites Incorporated	США	Производитель ДПКТ, строительных элементов из ДПКТ
US Plastic Lumber Corporation (USPL)	США	Производитель ДПКТ, строительных элементов из ДПКТ по лицензии Strandex
Westlake Group	США	Производитель ДПКТ, оконных профилей, изгородей, декинга (настилов) из ДПКТ
Wewoka Window Works	США	Производитель оконных профилей из ДПКТ
Willmington Machinery	США	Производитель литевого оборудования

Окончание табл.4.1

1	2	3
Wood Components and Technologies Inc Wood Composite Technologies Inc	США США	Производитель ДПКТ Производитель декинга из ДПКТ
WTL International	Великобритания	Производитель транспортных поддонов из ДПКТ
YKK	Япония	Производитель ДПКТ
ICMA San Giorgio	Италия	25 лет назад запатентовала новый материал Woodstock, состоящий на 50% из древесины и на 50% из полипропилена (PP), в 1971 г. передала права на производство компании G.O.R., которая стала изготавливать из него продукцию для корпорации Fiat
Josko	Австрия	Фирма, известная высоким качеством своих изделий. Использует композит FasalexR для изготовления элементов окон и дверей
Tech-Wood	Голландия	Один из ведущих производителей ДПКТ в Европе
PPT	Германия	Крупный производитель ДПКТ в Европе
Polyplank	Швеция	Крупный производитель ДПКТ в Европе
Youngstown Plastic Tooling and Machinery Inc	США	Производитель декинга из ДПКТ

## **Основные области применения:**

- *Строительство:*

- наружная обшивка зданий; дверные и оконные профили; панели, облицовка верха проема; фронтонные доски; напольное покрытие; кровля и кровельная плитка; лестницы и балки.

- *Внутренняя отделка зданий/интерьер:*

- перила, ставни, рейки для защиты стен от повреждения спинками стульев; декоративные профили; отделочные панели; кухонные встроенные шкафы; паркет; офисная мебель, полки; плинтуса, звукоизоляция.

- *Автомобильная промышленность:*

- прокладки крыш и дверей; внутренние панели; подъемные полки; крышки на запасное колесо; полы грузовиков; спинки сидений.

- *Садовые и другие уличные конструкции:*

- декинг (настилы); тротуары, изгороди, заборы; садовая архитектура (скамейки, беседки и др.); надворные сооружения (сарай и др.); детские площадки.

- *Промышленное применение/инфраструктура:*

- перила; промышленная упаковка; мосты, транспортные поддоны, тара; пирсы, морские сваи/переборки; железнодорожные детали (шпалы); мусорные контейнеры; таблички, вывески.

- *Другое:*

- черные клавиши на клавиатуре пианино; бочки.

## **Преимущества ДПК в сравнении с натуральными продуктами:**

- более устойчивы к влиянию атмосферных факторов;
- не подвержены поражению грибком и насекомыми;
- обладает антибактериальной защитой;
- высокая степень прочности;
- устойчивость к царапинам или трещинам;
- свобода в выборе цвета, с низким выцветанием краски;
- устойчивость к загрязнению и появлению пятен;
- возможность вторичной переработки и пр.

- *С продуктами из пластмассы:*
  - экологически безопасная продукция;
  - оптические свойства как у натуральных продуктов;
  - более высокая жёсткость;
  - более дешёвая по стоимости сырья и производственным затратам продукция.

#### 4.1. ПРОГНОЗ РАЗВИТИЯ РЫНКА ДПК

**Д**ПК обладает лучшими физическими и химическими свойствами, чем широко используемые древесностружечные плиты. ДПК не содержат никаких фенолформальдегидных смол - они экологически безопасны. Также у ДПК относительно дешёвая стоимость исходного сырья. Все эти факторы оказывают положительную тенденцию на перспективы развития производства и потребления продукции из ДПК.

Сейчас главными отраслями потребления ДПК являются садовые и уличные конструкции (декинг-продукты) и автомобильная промышленность. Однако в ближайшее время резко возрастет спрос на ДПКТ в следующих сферах применения: наружное применение (настилы (декинг), изгороди и садовые конструкции), дверные и оконные профили, производство мебели. Все большее применение ДПКТ находят в жилищном строительстве. Помимо дверных и оконных профилей растёт доля кровли и отделки из ДПК.

На всех рынках ДПК (Северная Америка, Европа, Китай, Япония) производство ДПК увеличивается большими темпами. Ежегодный рост мирового рынка ДПК составляет 18-20 %. Рост рынка сохранит вплоть до 2011 г. За последние 5 лет объёмы производства ДПК увеличились: в Северной Америке на 80 %, в Европе - на 100 %, в Китае и Японии - на 100 %.

К 2008 г. европейский рынок ДПК составит приблизительно от 500 млн до 1 млрд \$, в объёмном выражении - около 1,3 млн т. Предполагается также, что к 2013 г. европейский рынок превзойдет рынок США, лидера мирового рынка ДПКТ, по объёмам производства ДПК. В результате ожидается рост рынка ДПКТ в Европе на уровне 18 %.

Ежегодный прирост на рынке полимерных композитов в США к 2009 г. составит 11-14 %, в связи с повышением спроса на настилы, изгороди, окна и двери, изготовленные из ДПК. Ожидается, что к 2011 г.

рынок ДПКТ в США составит более чем \$2 млрд. По-видимому, самый перспективный рынок экологически чистого материала сформируется в Японии, где все чаще возникают сомнения по поводу безопасности применения ПВХ и других пластиков в жилищном строительстве. Мировой ресурсный потенциал составляет 1366 млн т сухого сырья в год, из которых: 368 тыс. т - лесные ресурсы (~ 1/3) и 998 тыс. т - сельскохозяйственные ресурсы (~ 2/3). Природное волокно в будущем станет основным сырьем для производства ДПКТ, поскольку оно дешевле, обладает большим ресурсным потенциалом, и ДПКТ, произведенное из природного волокна по свойствам фактически аналогично ДПКТ, произведенному из древесного волокна.

В настоящий момент полиэтилен - наиболее используемый как термопластичное связующее в производстве древесно-полимерных композитов. Однако ожидается, что в будущем наиболее используемыми связующими станут поливинилхлорид и полипропилен. Использование термопластичных связующих в производстве ДПК: 83 % - первичный и переработанный полиэтилен, 9 % - поливинилхлорид, 7 % - полипропилен.

Кроме того, в Европе есть разработки и уже начато производство ДПКТ второго поколения, которые превосходят в разы физические свойства древесно-полимерных композитов, используемых в настоящее время. Появление данного продукта еще больше подстегнет рост рынка.

Главная и основополагающая идея этой главы, как и всей работы в том, что есть серьезная сырьевая база. Только объемы неиспользуемых пшеничных и рисовых стеблей в республике составляют свыше 50 млн т! Мы не Россия и не Финляндия, у нас нет столько леса и лесоперерабатывающей индустрии, но ошеломляющая, вышеприведенная цифра в 50 млн т внушает серьезные намерения.

Просто следует задуматься, сколько там целлюлозы, каково полезное, потенциальное содержимое в этой массе? Массе, которая попросту сжигается.

А каков потенциал другой биомассы от сельскохозяйственных отходов - это крахмал, это биотопливо, это биогаз и многое другое, до чего нет дела. Мы выбираем более сложные, более пагубные для здоровья и экологии пути, при этом ещё и финансово емкие. В этом парадокс нашего будущего "строительства".

## 5. УСПЕХИ И ДОСТИЖЕНИЯ МИРОВОГО РЫНКА БИОПОЛИМЕРОВ

---

**Н**есмотря на достаточно высокую стоимость биополимеров (4,5-8 \$/кг), такие материалы уверенно завоевывают массовый потребительский рынок, поскольку используемые для их производства обновляемые ресурсы экономически выгоднее нефтепродуктов.

Производители заявляют, что при совершенствовании технологии, стоимость БРП можно уменьшить до \$1,5 за 1 кг, что открывает большие перспективы для сельского хозяйства, пищевой, химической и полимерной промышленности.

На сегодняшний день потребление полимеров в Европе увеличивается на 35 млн. т/год. Association of Plastics Manufacturers in Europe (APME) прогнозирует ежегодный прирост до 55 млн. т к 2010 г. Причем 10 % всех полимеров будут составлять различные виды биоразлагаемого пластика. Общие объемы мирового производства биоразлагаемых пластиков на данный момент достигли 250 тыс. т, а потребность в подобных материалах составляет около 60 тыс. т в год, и эта цифра постоянно увеличивается. Компании Cargill DOW, BASF, BAYER AG, Novamont в ближайшие 3-5 лет намереваются произвести около 500 тыс. т биоразлагаемых полимеров.

Согласно статистике в ЕС около 30 % из 35 млн. т потребляемых пластиков используется для упаковки. Инновационные разработки в этой области прежде всего требуют использования биополимерных материалов, поскольку такие пластмассы не оказывают вредного влияния на продукты при контакте, а их способность к компостированию не сокращает сроков хранения товаров в холодильнике. К тому же биоразложение как метод утилизации имеет и тот плюс, что оно исключает попадание пищевых остатков в компост.

Многие супермаркеты и торговые сети переходят на упаковку из биоразлагаемых материалов, что позволяет производителям наращивать производство БР упаковочных материалов и изделий из них. Так, компания BASF заявила, что планирует существенно увеличить производство биополимера Ecoflex (в настоящее время его выпуск составляет 8000 т в год). Причиной такого решения стал 35 %-ный интерес на этот полимер в 2001 г. Специалисты компании прогнозируют уве-



личение спроса на Ecoflex в ближайший период до 100 тыс. т в год. Продвижение на рынок БР пластиков, как и любых других инновационных разработок, сталкивается с определенными барьерами. Кроме неизбежных бюрократических проволочек (установления стандартов качества, процедур тестирования), БРП проигрывают промышленно освоенным пластмассам в цене за счет сравнительно небольших мощностей производств. Но идея использования обновляемых ресурсов и применения в производстве "природных циклов", несомненно, заслуживает доверия и внимания (табл. 5.1).

Таблица 5.1

**Биоразлагаемые полимеры, предлагаемые в настоящее время производителями на рынке**

Производитель (марка)	Описание
1	2
<i>Биоразлагаемые полиэфирсы</i>	
Cargill Inc	Полилактид, получаемый ферментацией декстрозы кукурузы
CSMN	Молочная кислота
Mitsui Toatsu&Dai Nippon (Lacea)	Полилактид одностадийного получения, полученный по двухстадийному процессу. Жесткая пленка по свойствам сравнима с полистиролом, эластичная - с полиэтиленом. Но по некоторым параметрам обладает лучшими свойствами
PURAC-GRUPPE (PURAC)	Молочная кислота
Zeneca Bioproducts PLC (Biopol)	Полимер на базе смеси гидроксикарбоновых кислот
<i>Биоразлагаемые пластические массы на основе природных полимеров</i>	
Biologische Verpackungssysteme (Biopac)	Полимер на основе пластифицированного промышленного крахмала (87-94 %)
Biotec GmbH	Литьевой гранулированный биопласт на основе крахмала для изделий разового назначения
Biotec GmbH	Пеноматериалы на основе крахмала для упаковки пищевых продуктов

Продолжение табл. 5.1

1	2
Biotec GmbH (Bioflex)	Полимер на основе крахмала и пластификаторов (спиртов, сахара, жиров, воска, алифатических полиэфиров) для получения компостируемых раздувных и плоских пленок
Eastman (Tenite)	Полимер на основе целлюлозы
Fatra (Ecofol)	Упаковочная пленка на основе крахмала с полиолефином
IFA (Fasal)	Полимер на основе целлюлозы
Innovia Films (Natureflex)	Полимер на основе целлюлозы
Novamont (MaterBi)	Полимер на основе пшеничных зерен
Plantic Technologies (Plantic)	Полимер на основе пшеничных зерен
Procter&Gamble	Полигидроксиалканы
Research Development	Пленка на основе целлюлозы, крахмала и макромолекул хитозана, выделяемого из панцирей крабов, креветок, моллюсков
Rodenburg Biopolymers (Solanyl)	Полимер на основе пшеничных зерен и очисток картофеля
Tubize Plastics (Bioceta)	Полимер на основе ацетата целлюлозы с пластификаторами и др. добавками
Warner-Lambert Co (Novon, Novon 2020, Novon 3001)	Полимер на основе крахмала, пластифицированного водой; часто содержит модифицированные производные полисахаридов. По механическим свойствам занимает промежуточное положение между ПС и ПЭ

*Синтетические биоразлагаемые полимеры*

BASF (Ecoflex F)	Сополиэфир на основе алифатических диолов и органических дикарбоновых кислот для изготовления мешков, сельскохозяйственной пленки, гигиенической пленки, для ламинирования бумаги. Механические свойства сравнимы с полиэтиленом низкой плотности (пленка с высокой разрывной прочностью, гибкостью, водостойкостью и проницаемостью водных па-
------------------	---

1	2
	ров). Способность к деформации позволяет получить тонкие пленки (менее 20 мкм), которые не требуют специальной обработки. Пленка хорошо сваривается, на нее наносится печать на обычном оборудовании
BAYER AG (BAK-1095, BAK-2195)	Биоразлагаемые в аэробных условиях термопласты на основе полиэфирамида с высокой адгезией к бумаге для изготовления влаго- и погодостойкой упаковки
BAYER AG (BAK-2195)	Алифатический литевой полиэфирамид
DuPont (Biomax, Sorona)	Полиэстер
Eastman (Eastar Bio)	Полиэстер
Sun Kyong Ind. (Skyprene)	Полиэфирная пленка со структурой, аналогичной полибутиленисукцинату, и свойствами, близкими к пленке из полиэтилена или пропилена

Как и традиционные пластики, биополимеры могут применяться для производства разнообразнейшей продукции. В основном биоматериалы востребованы в упаковочной и волоконной отраслях (табл. 5.2).

Прежде чем рассматривать, что выгодно и необходимо Казахстану в сфере производства биополимеров, предлагаем ознакомиться с тем, на что ориентирован мировой рынок и каковы достижения отдельных ведущих мировых компаний: из чего производят, что производят и каковы перспективы производимых ими товаров? Не секрет, какие трудности ожидают наших потенциальных производителей, желающих наладить производство биополимеров и биопластика на растительном сырье. Это проблемы от отсутствия в стране производства синтетических полимеров, до отсутствия серьезной научной базы, не говоря об отсутствии законодательной базы и идеологии начала производства.

Компания "Goodyear" активно пытается внедрить биополимеры при производстве шин (информация [goodyear.colesa.ru](http://goodyear.colesa.ru)). Создание такого наполнителя, как например кукурузный крахмал, позволит внести значительный вклад в защиту окружающей среды и сократить выбросы CO<sub>2</sub>.

Таблица 5.2

**Преимущества использования биоразлагаемых полимеров**

Область применения (продукция)	Преимущества
Упаковка (фольга, пленка, бутылки, блистеры, сети, пакеты)	Идеально подходит для упаковки продуктов, рассчитанных на небольшие сроки хранения
Рестораны, фастфуд (посуда, столовые приборы, соломки)	Экономическая выгодность одноразовых изделий и отсутствие вредных воздействий при их контакте с продуктами
Волоконное производство, текстиль (одежда, технический текстиль, волокно)	"Дышащие", приятные на ощупь, блестящие ткани
Игрушки	Экологическая безопасность
Бытовая продукция (мешки для органического мусора, средства личной гигиены)	"Натуральные" легко разлагающиеся материалы
Сельское хозяйство (разнообразные пленки, укрывающие материалы, горшки для цветов, упаковка для семян)	Экономичные материалы, не требующие больших затрат на переработку
Медицина (имплантаты, операционные материалы, средства гигиены полости рта, перчатки)	Гигиеничность и короткий срок использования
Технологические установки, канцелярские товары	Широкий спектр способов обработки и низкие затраты на утилизацию за счет возможности компостирования

В течение более 100 лет одним из принципов работы компании "Goodyear" было новаторство в области продукции и материалов. Один из научно-исследовательских проектов Goodyear - создание шины с ультранизким сопротивлением качению из экологически безопасных материалов. Новый проект компании "Goodyear" был одобрен Еврокомиссией, которая и выделила грант на научно-исследовательскую деятельность.

***От технического углерода - к кукурузе***

На сегодняшний день ключевыми компонентами резиновой смеси, используемой в шинах, являются технический углерод и силика.

Но, как известно, в производстве и технического углерода, и силики используются невозобновляемые ресурсы, такие, как сырая нефть. Кроме того, оно всегда сопровождается выделением  $\text{CO}_2$ . Дальнейшее развитие технологии биошин позволит частично заменить традиционные компоненты бионаполнителями нового поколения. Именно этим сейчас занимаются Goodyear и Novamont.

Биополимерные наполнители, производимые из возобновляемых ресурсов, позволяют существенно снизить сопротивление качению, выхлопы  $\text{CO}_2$  и расход топлива. Первые результаты испытаний материалов нового поколения показали, что на 1 кг произведенного бионаполнителя выхлопы  $\text{CO}_2$  снижаются на 0,62 кг. 20 %-ная замена силики сокращает выхлопы  $\text{CO}_2$  на 8,2 г/км, а уровень сопротивления качению - на 30 %.

Конечная цель проекта заключается в создании более безвредной для окружающей среды шины с определенными преимуществами для потребителей, такими, как экономия топлива, долговечность, эффективное торможение, безопасность, сцепление на сухой и мокрой поверхности, сопротивление аквапланированию или управляемость.

**Dunlop.** Новая шина Dunlop, состоит на 97 % из материалов нефтяного происхождения. Ранее сообщалось, что Dunlop Falken Tires Ltd. (бренд Sumitomo Rubber Group) на 40-м автошоу Tokyo Motor Show 2007 представил новую шину Enasave 97, на 97 % состоящую из натуральных материалов нефтяного происхождения. При создании Enasave количество материалов нефтяного происхождения было уменьшено в составе бортовых стенок и внутреннего вкладыша. Внутренний вкладыш предотвращает просачивание воздуха из шины, поэтому он должен быть воздухонепроницаемым. Заменить синтетический каучук натуральным во внутреннем вкладыше невозможно, поскольку натуральный каучук более воздухопроницаем. Благодаря своей структуре, натуральный каучук легко пропускает воздух. Для того чтобы сделать натуральный каучук менее воздухопроницаемым, необходимо применить ветви эпоксидных радикалов в его главных цепях. Для повышения сопротивления деформациям в шинах используется смесь синтетического и натурального каучука. Вставки синтетического каучука предотвращают появление трещин и оказывают сопротивление деформациям.

Если эту резиновую смесь полностью заменить натуральным каучуком, то появляющиеся трещины будут увеличиваться. Для решения

этой проблемы компания использовала смесь натурального и модифицированного каучука, заменяющего синтетический.

Протекторная резина должна сохранять низкий уровень сопротивления качению и в то же время поддерживать высокий уровень рабочих характеристик. Компания разработала модификатор, улучшающий гибкость каучука. В результате компании удалось создать шину с превосходными сцепными свойствами и низким уровнем сопротивления качению.

Сопротивление качению новой шины составляет приблизительно 35 % этого же показателя шины Dunlop EC201, обычной шины, содержащей более 50 % синтетического каучука. Шина улучшает экономию топлива на 7 %.

При увеличении соотношения натуральных материалов нефтяного происхождения до 97 %, выбросы CO<sub>2</sub> в процессе производства шин уменьшатся на 17 % по сравнению с производством шины Dunlop EC201.

Благодаря тому, что 57 % используемых материалов представляют собой биомассу, которая в процессе роста поглощает CO<sub>2</sub> - выбросы в процессе уничтожения уменьшатся на 94 % по сравнению с шинами, сделанными из нефтепродуктов.

Компания **"Sanyo Mavic Media Co Ltd."** (Япония), дочернее предприятие Sanyo Electric Co, Ltd, вывела на рынок первый в мире биоразлагаемый компакт-диск на основе полимолочной кислоты (PLA). Футляр и упаковка диска изготовлены из того же материала. Новые диски, совместно разработанные компаниями "Mitsui Chemicals Inc." (Япония) и "Sanyo Mavic Media", реализуемые под торговой маркой MildDisc, практически ничем не отличаются от традиционных дисков, сделанных из поликарбоната, и не уступают им по качеству звука или изображения.

Достойное место занимает и биоразлагаемый CD-Rom-Sanyo. По общей оценке, мировой спрос на диски с учетом объема производства и утилизации более 10 млрд дисков из традиционного поликарбоната значительно увеличивает нагрузку на глобальную окружающую среду. Помимо возможности биоразложения, MildDisc производится из возобновляемых ресурсов. Целевым сегментом Sanyo Electric являются крупные потребители, производящие диски с записями, такие, как музыкальные CD, видео CD или программные CD-Rom. Хотя изначально компания специализировалась на записанных дисках, в насто-

ящее время она рассматривает возможности производства компакт-дисков MildDisc для записи и перезаписи. Также в будущем планируется начать выпуск DVD по той же технологии.

Компания "**John Deere Harvester Works**" (США) включила возобновляемые ресурсы в состав композитных материалов RIM и SMC, которые используются для декоративных панелей на всех уборочных комбайнах компании. Конструкционный пенопласт HarvestForm RIM (реактивное литье под давлением) и HarvestForm SMC (листовой формовочный материал) используются как альтернатива материалам RIM и SMC на основе нефтепродуктов. В составе материалов HarvestForm RIM часть полимеров на основе нефти заменяется полимерами на основе соевых бобов. Аналогичным образом часть полимеров на основе нефти HarvestForm SMC заменяется полимерами на основе соевых бобов/зерна.

Предприятие Bayer MaterialScience LLC (США - Германия) производит поставки смеси из 80 % полиола на основе нефти и 20 % USSC (США) Solyol на основе соевых бобов. Такое соотношение полиолов на основе нефти и соевых бобов выбрано для того, чтобы постепенно корректировать физические свойства, увеличивая содержание соевых бобов по мере развития технологий. G.I.Plastek (США), компания, предоставляющая полный комплекс изготовления пластмассовых деталей и компонентов на заказ, в сотрудничестве с John Deere и Bayer Corporation осуществляет формование деталей из конструкционного пенопласта RIM для комбайнов John Deere Harvester Combine. Линия John Deere Harvester Works, реализуемая под торговой маркой HarvestForm, сочетает все качества новых декоративных панелей. Такие панели в любых комбинациях применяются на крыше кабины, задней стенке и задней дверце комбайнов STS. John Deere стала стимулом для других компаний по внедрению в производство композитных материалов, изготовленных из возобновляемых ресурсов. В настоящее время HarvestForm RIM также используется на оборудовании, производимом другими сельскохозяйственными предприятиями.

**Inion** (Финляндия - США), быстроразвивающееся предприятие по разработке новых биоразлагаемых медицинских имплантатов, недавно получила разрешение FDA 510(k) на использование своей разработки Trinion Meniscus Screw при восстановлении функций коленного хряща. Винты Trinion применяются для фиксации продольных вертикальных повреждений мениска в местах разрыва коленного хряща.

Данное разрешение позволяет осуществлять реализацию винтов Trinion на территории США в дополнение к уже предложенному биоразлагаемому винту Nexalon для лечения крестообразных связок. Inion занимает лидирующую позицию на рынке биоразлагаемых имплантатов благодаря фирменному семейству биоматериалов Optima, которые производятся путем смешивания жестких и эластичных полимерных компонентов для создания имплантатов оптимальной прочности, пластичности и разлагаемости в соответствии с особыми клиническими требованиями. Тщательно подобранная полимерная смесь полимеров обеспечивает разложение винта Trinion путем естественного метаболизма на углекислый газ и воду. В продукции Inion используется сочетание четырех полимеров - триметилен карбоната (TMC), L-полимолочной кислоты (LPLA), D, L-полимолочной кислоты (DLPLA) и полигликолевой кислоты (PGA). Научные сотрудники Inion смешивают эти известные биосовместимые полимеры для разработки и производства целого ассортимента продуктов различной прочности и степени разлагаемости, которые могут быть изготовлены по заказу для использования в различных хирургических операциях. Наибольшей жесткостью и прочностью из этих биоразлагаемых полимеров обладают гомополимеры высококристаллической LPLA и PGA.

LPLA представляет собой медленно разлагаемый гидрофобный полимер, для полного биологического разложения которого требуется 24 мес., в то время как PGA обладает большей гидрофильностью и разлагается быстрее - в течение 6-12 мес. Путем совмещения (сополимеризации) мономеров LPLA и PGA в различных пропорциях Inion удалось расширить диапазон свойств полимера. Добавление DLPLA, которая полностью разлагается в течение 12-16 мес., также оказывает воздействие на биоразлагаемость. Свойства могут корректироваться также путем добавления TMC в главную цепь полимера. Наличие TMC оказывает сильное воздействие на гибкость (эластичность) конечного продукта и облегчает его использование хирургами. Inion разработала и выпустила продукцию в четырех ключевых областях бизнеса (челюстно-лицевая хирургия, ортопедическая травматология, спортивная медицина и стоматологическая хирургия) в 35 странах по всему миру. Первая заявка на патент была подана в мае 2001 г. С тех пор Inion получила еще четыре патента. В настоящее время на рассмотрении находятся еще 34 заявки, из которых 16 являются приоритетными.



Компания "**Cargill Industrial Bio-Products**" совместно с "Woodbridge Foam Corp.", ведущим производителем уретановых автомобильных деталей, сообщила об усилиях партнеров по созданию полиолов BiOH компании Cargill, которые производятся непосредственно из соевого масла и прочих растительных масел. Woodbridge использовала эти полиолы при производстве пенопластовых блоков. В настоящее время задачей научно-исследовательской работы является разработка производства автомобильных эластичных формованных пенопластов с высоким содержанием биологических материалов.

NOP, особенно на основе соевого масла, являются высокогидрофобными веществами, и при высоких концентрациях (20-40 php) оказывают существенное воздействие на совместимость смеси. Исследователи отмечают, что для достижения хорошей обработки и полезных физических свойств пенопласта создание рецептур с различными концентрациями биологических веществ требует получения хорошего равновесия между смесью полиола и комплексом добавок. В своей недавно опубликованной работе они оценили воздействие двух NOP, полученных с помощью технологии BiOH компании Cargill, в формованных пенопластах на основе MDI (аналогичные исследования проводятся для пенопластов на основе TDI).

Формованные пенопласты MDI были изготовлены из смесей полиолов с различными соотношениями двух полиолов BiOH в сочетании с типичным полиэфирным полиолом. Все они прошли стандартные испытания на затуманивание, запах, образование пятен и воспламеняемость. За счет правильного подбора сочетания смеси, исследователи доказали, что они могут заменять до 40 % полиола на основе нефтехимических веществ на NOP. Это дает 25 % по массе в виде возобновляемого материала в готовом пенопласте. Результаты испытаний показали, что у этого пенопласта физические свойства - включая предел прочности при раздирании, прочность на разрыв, свойства удлинения и сжатия - которые обычно рассматриваются как приемлемые для автомобильных применений.

Исследователи из автомобильной группы компании «Dow Chemical» сообщили о том, что продолжается разработка полиуретановых материалов на основе NOP для автомобильных применений. Dow недавно увеличила мощности для производства полной линии для NOP, предназначенных для эластичных формованных пенопластов и эластоме-

ров. Сочетая свое ноу-хау в области полиолов с технологией, изначально разработанной Union Carbide, Dow представила специальную технологию, с помощью которой производятся полиольные смеси с индивидуальными параметрами. В начале года на начальном этапе Dow запустила в производство NOP, изготавливаемые с высоким процентом содержания соевого масла, для эластичных блоков. Они продемонстрировали соответствие или превышение эксплуатационных характеристик традиционных полиолов. Сообщается, что с помощью NOP решаются имевшиеся проблемы с рабочими параметрами, такие как сохранение прочности на разрыв, упругая деформация, а также усадка при сжатии.

Используя NOP в сочетании с портфелем существующих продуктов, Dow Automotive создала полиольные системы, которые соответствуют требованиям производителей для использования при производстве подлокотников, подголовников, пенопластов NVH (шум, вибрация, низкочастотная вибрация), а также приборных досок, изготовленных реактивным литьевым прессованием. Исследователи компании Dow сообщают, что они смогли довести содержание возобновляемых веществ в таких полиуретановых составах от 10 до 28 % с минимумом отрицательного воздействия на рабочие параметры готовой детали как при обработке на первом уровне, так и при использовании в транспортных средствах. Эти рецептуры в настоящее время проходят испытания в компаниях-партнерах Dow по автомобильным разработкам.

Компания **"Chemtura"** представила новое семейство однокомпонентных уретановых систем, которые, как сообщается, дают преимущества при обработке для целого ряда эластомерных применений, начиная от устойчивых к истиранию покрытий и кончая очень крупными отливками, в том числе и компонентами высокой жесткости. Adiprene K от компании «Chemtura» представляет собой преполимер на основе TDI с низким содержанием свободного TDI и блокированное отверждающее вещество, составленное из метилен дианилина и хлорида натрия. Исторически этот компаунд использовался с традиционными преполимерами для формования тонких деталей. Тем не менее недавние исследовательские работы Chemtura показали, что такое блокированное отверждающее вещество в сочетании с преполимером с низким содержанием свободных мономеров обладает новым потенциалом при изготовлении деталей, требующих длительного времени залива и больших сечений.

Преимуществами Adiprene K являются длительный срок сохранения в реакторе, устойчивое соотношение смешивания, отсутствие расплавления и пылеобразования при отверждении, небольшие капиталовложения (без установки дозирования/смешивания), быстрое отверждение и извлечение из формы небольших деталей, и возможность литья крупных и сложных деталей. По словам представителей компании, для обеспечения однородности необходимо лишь незначительное помешивание. Кроме этого обработчикам нужно только литье из контейнера в форму. Материал активируется при нагревании, поэтому, когда пресс-форма достаточно разогрета (около 1150 °C), отверждающее вещество активируется и материал отверждается, превращаясь в жесткий эластомер.

Однокомпонентные уретаны также полезны при изготовлении крупногабаритных деталей благодаря практически неограниченным срокам хранения в реакторе. В то время как при производстве таких деталей с использованием двухкомпонентных уретанов могут возникнуть проблемы, поскольку трудно заполнить форму до того, как материал начал отверждаться. После заполнения форм однокомпонентным уретаном, она может быть помещена в печь или нагрета каким-либо иным способом для отверждения детали без образования типичных пустот, линий стыка или линий стыка потоков в изделии. Такой материал также позволяет осуществлять удобное смешивание без использования дорогостоящей и крупносерийной установки для дозирования и смешивания. Adiprene K также можно использовать в производстве покрытий для такого типичного применения, как уретанов горячего литья или каучука как упаковки концов рулонов и внутренние покрытия рукавов.

Компания "**Maverick Enterprises**" (Северная Каролина, США) объявила о начале производства первой полностью разлагаемой микроорганизмами полимерной упаковки для кофе. Компания намерена выпускать продукт под маркой "Зеленая пленка", из которой будут производить полностью разлагаемые микроорганизмами пакеты. Эти пакеты отличаются от аналогов тем, что каждый слой пленки будет полностью разлагаемым и утилизируемым (согласно испытаниям по стандартам ASTM 5511 и ASTM 5338.98). Другие аналогичные пакеты для упаковки кофе сегодня имеют только один слой, который является разлагаемым или некоторые свойства, присущие биополимерам.

Компания является лидером в развитии биоразлагаемых полимеров, которые разлагаются микроорганизмами или утилизируются в виде компоста. Новые материалы также пригодны для вторичного использования с обычными полимерами, но в отличие от них полностью разлагаемы на перегной через 1-5 лет. Как заверили в компании, по сравнению с другими разлагаемыми микроорганизмами пленками на рынке, она не оставляет никаких опасных тяжелых металлов в почве и в воде.

Бельгийская компания **"TopChim"** представляет запатентованный биополимер TopScreen DS13, способной заменить водоотталкивающие парафиновые эмульсии, которыми покрывают бумажную и картонную упаковку. В результате двухлетних исследований компания разработала новую технологию покрытия, которая обладает множеством преимуществ. Новый биополимер имеет растительное происхождение, в то время как большинство парафиновых эмульсий производится из нефтепродуктов. Полученную упаковку легко перерабатывать, так как сам TopScreen DS13 не до конца подвергается биораспаду. Биополимер не требует никаких стабилизаторов, даже при высоком содержании сухих веществ. В то время как вязкость остается на низком уровне, и установки для нанесения покрытия после использования можно просто промывать водой.

Компания **"Mitsubishi PMK stics, Inc."** - ведущий производитель в Японии, использующий усовершенствованные технологии обработки пластмассы, разработала высокоэффективные, поддающиеся биологическому разложению пленки и листы, подходящие для производства прозрачных, блестящих упаковочных сумок, которые можно подвергать дальнейшей технологической обработке, т. е. таким этапам, как печать, производство пакетов, ламинирование и т. д. Материал можно также использовать для производства упаковки и этикеток из усадочной пленки. Созданный на основе полимолочной кислоты (ПМК) материал, недавно разработанный Ecoloju обладает прекрасными свойствами, сопоставимыми со свойствами пластмассовой пленки и листа общего назначения.

Ecoloju характеризуется высокой прочностью и высокой термической стабильностью. Биаксиально ориентированная пленка Ecoloju обладает также высоким модулем упругости и хорошей прозрачностью. На материал можно наносить печать, его можно герметизировать термически для оболочек и прочих упаковочных применений. Ecoloju

также имеет хорошие показатели сохранения складки/скручивания, хорошие барьерные свойства от запахов, а также хорошую водонепроницаемость. Результаты испытаний показывают, что пленки ПМК начинают разлагаться примерно через 2 недели после компостирования с водой, почвой и питательными элементами при 60 °С, и уменьшаются до 8 % от исходного веса спустя 5 недель после начала компостирования.

Компания ПМКntic Technologies Limited разрабатывает и производит поддающиеся биологическому разложению материалы, изготовленные из возобновляемых источников. Патентованный упаковочный продукт компании ПМКntic, растворимый в воде полимер на основе кукурузного крахмала, используется для изготовления лотков для шоколадных конфет Cadbury Milk.

Компания была образована в 2002 г. финансируемым из федерального бюджета Кооперативным исследовательским центром для Международной науки производства пищевых продуктов и упаковки (CRC) в Австралии. Создание ПМКntic Technologies было способом представления на рынок серии новых материалов, разработанных CRC в рамках их программы создания устойчивых упаковок.

Материал, изготавливаемый горячим формованием, который называется ПМКntic, выглядит, как пластмасса и на ощупь кажется пластмассой, его можно окрашивать, безопасно нарезать и формовать. В то же время он растворяется в воде и быстро разлагается. Компания Cadbury провела испытания новой технологии в Австралии, прежде чем тиражировать новые безопасные для окружающей среды лотки для шоколада всего диапазона конфет своей серии Milk Tray, которые производятся в Европе. В соответствии с австралийским контрактом, ПМКntic будет производить 2 млн. лотков для шоколадных конфет в год. Cadbury уже позиционирует такие лотки с новой внешней упаковкой как в большей степени следующий потребностями потребителя высококлассный продукт. Компания делает большие капиталовложения в научно-исследовательскую и проектно-конструкторскую деятельность в сотрудничестве с другими поставщиками исследовательских услуг, консультантами, а также другими компаниями, заинтересованными в разработке новых продуктов. Она работает в сотрудничестве с исследовательскими институтами, включая Центр высокоэффективных полимеров университета Квинсленда.

Компания **LogoTape GmbH**, которая производит самоклеящиеся пленки, разработала совместно с исследователями из Фраунхоферского института экологических, безопасных и энергетических технологий (UMSICHT), совершенно новую, поддающуюся биохимическому распаду пленку, которая производится, преимущественно, из возобновляемых источников сырья.

Новая биологически разлагаемая пленка предназначена для удовлетворения тех же потребностей, что и современные упаковочные материалы. У пленки те же механические свойства, начальная адгезивная прочность и износостойкость, что и у обычной упаковочной пленки. Кроме этого, к числу требований относятся также долговечность и пригодность для печатания. Также пленка должна быть очень устойчивой при использовании, но быстро разлагаться при уничтожении. Поддающаяся биохимическому распаду пленка особенно уместна при использовании в условиях, когда остальные упаковочные материалы также поддаются биологическому разложению, это позволяет утилизировать все вместе без разделения на отдельные материалы. Биологически разлагаемая пленка была разработана в сотрудничестве с частной компанией FKuR-Kunststoff GmbH. Новый материал, представляющий собой смесь полимолочной кислоты и полиэфира, и поступающий на рынок под названием Bio-Flex 219F, также представляет интерес для производителей полиэтиленовой пленки, поскольку он дает сопоставимые механические свойства, и его можно обрабатывать тем же способом, что и традиционную пленку, получаемую экструзией с раздувом. При нормальных условиях эксплуатации, компостируемая пленка разлагается до уменьшения массы наполовину на протяжении примерно четырех недель. Органическая упаковочная пленка в настоящее время реализуется на рынках по всему миру.

Компания **Stalenco** намерена начать производство нового типа биоразлагаемых полимерных пленок, основанных на PVA (поливинилацетат) и крахмале, чтобы использовать их в упаковочной отрасли.

Stalenco уже подала заявку на получение патента для нового производственного процесса в Манчестере на одном из своих заводов Adept Polymers. В течение ближайших 12 мес. компания планирует увеличить производство до 2000 т в год. Этот полимер, по словам представителей компании, имеет низкую стоимость и может подвергаться такой же обработке, как обычные термопластики. Материал сочетает

все преимущества ПВА и к тому же сохраняет способность крахмала к биоразложению.

Компания **Stalenco** - лидер в области разработки технологий радиочастотных устройств, оптико-волоконного и упаковочного производства. Недавно в состав компании вошла фирма-производитель полимеров Aquasol.

Компания **PURAC** (г. Горингем, Нидерланды), - мировой лидер производства молочной кислоты и её полимеров, представляет две новые технологии производства полимолочной кислоты.

Основной технологии Lactide является получение полимолочной кислоты с использованием в качестве исходных веществ лактидов - циклических диэфиров молочной кислоты.

Помимо этого компания запатентовала технологию получения сополимеров правовращающего и левовращающего изомеров молочной кислоты (соответственно D(-) и L(+)-изомеры). На основе сополимеров D(-) и L(+) молочных кислот можно получать биоразлагаемые пластики, выдерживающие нагревание до 175 °С. Эти материалы могут найти применение в производстве бутылок, поддонов для микроволновых печей, термостойких волокон и т. д.

Полимеры молочной кислоты - сырьё для производства биоразлагаемых пластиков, безопасных для окружающей среды. Сама молочная кислота образуется путём ферментации кукурузы, сахарной свеклы, маниоки и сахарного тростника.

На сегодняшний день для PURAC и остальных лидеров рынка главным остается вопрос о привлечении инвестиций в развитие производства биоразлагаемых пластиков. По прогнозам экспертов, к 2010 г. ожидается значительное увеличение мирового спроса на этот вид материалов.

Две американские компании, производящие напитки, впервые упаковывают свой товар - соки, минеральную воду и молоко в биоразлагаемую упаковку NatureWorksPLA от Cargill Dow. Представители Cargill Dow утверждают, что однослойные биополимерные бутылки могут изготавливаться на том же оборудовании, что и обычная пластиковая тара. Разложению новые бутылки подлежат в течение 75-80 дней в специальных условиях. Такие же упаковки будут в ближайшее время разработаны для холодного чая и бутилированных соков.

Итальянская компания **Alcas** тем временем уже реализует биоразлагаемые стаканчики для мороженого, а в Великобритании из био-

полимеров производят blister-упаковку для зубных щеток. Со следующего года вся упаковка для английских зубных щеток будет биополимерной.

Компания **Cortec Corporation** - пионер в области производства безопасных для окружающей среды: упаковки, металлоизделий, технологий очистки и защиты металлов; производит высокоэффективные биоразлагаемые пленки. Этот всемирный поставщик, который производит биологически разлагаемые полимеры, пленки и внутренние покрытия для защиты металлов и других промышленных товаров, недавно представил на рынок свое семейство биологически разлагаемых пленок Eco Film, содержащих патентованный ингибитор парофазной коррозии от компании Cortec: Vapor-ПГАse Corrosion Inhibitor (VpCI). Изготавливаемый на основе алифатических-ароматических сополиэфиров для однослойных и многослойных пленочных продуктов, получаемых экструзией с раздувом, этот продукт Cortec представляет собой полностью сополиэфирную многослойную растягивающуюся пленку для защиты рулонной стали при транспортировке. Она состоит из слоя, обеспечивающего прочность, внутреннего слоя, содержащего VpCI, и поверхностного слоя, содержащего биологически разлагаемую липкую добавку. Некоторые марки являются полностью органическими, другие представляют собой смеси кукурузного крахмала и синтетических смол.

VpCI 125 Bio компании Cortec - это пластмассовая пленка специальной рецептуры для защиты инструментов, оборудования систем управления и электронных систем от коррозии и ESD.

Новая пленка реализуется в виде мешков, а также в рулонах/листах для упаковки корпусов крупных электронных устройств и, если потребуется, отдельных смонтированных электронных схем.

После использования новая пленка легко удаляется. В отличие от традиционных пластмассовых защитных пленок, которые не являются биоразлагаемыми, VpCI 125 Bio разлагается с помощью самых простых методов уничтожения. Новая пленка может быть использована как для коммерческих, так и для военных целей, поскольку она соответствует Mil-PRF-81705D Типу II для ESD и Mil-PRF-22019D/Mil-B-22020 D для защиты от коррозии. За счет использования патентованной технологии VpCI компании Cortec новая упаковочная пленка защищает от гальванической коррозии как черные, так и цветные металлы, включая



серебро, припой, медь и алюминиевые сплавы, латунь, никель, и различные элементы с гальваническим покрытием. Пленка может защищать электронное оборудование и системы до одного года.

В биоразлагаемой форме на рынке также имеется VpCl Bubble Film от компании Cor-Pak. Эта пленка представляет собой полиэтилен высокого давления, содержащий ингибиторы коррозии и добавки, которые разлагают пленку в течение нескольких месяцев после помещения в условия захоронения. Пленка VpCl Bubble Bio компании Cor-Pak обладает прекрасными параметрами угнетения парофазной, барьерной и контактно-фазовой коррозии для большинства металлов, включая углеродистую сталь, алюминий, медь, латунь, серебро и нержавеющую сталь. Она не оставляет при этом никаких следов или остатков на поверхности.

Компания **Metabolix** владеет расширенной патентной базой, включающей фундаментальную биотехнологию, необходимую для производства полигидроксиалканотов (ПГА), а также составов, процессов и продуктов переработки. Патентный портфель Metabolix содержит более 130 патентов США и зарубежных эквивалентов. Из них компании Metabolix, в частности, принадлежит патент на гены, кодирующие основной путь ПГА, а также на использование генов, отдельно или в сочетании, для изготовления ПГА. Компания также владеет значительной интеллектуальной собственностью, относящейся к различным предпочтительным метаболическим путям производства различных видов сополимеров ПГА. Помимо этого компании принадлежат несколько новейших составов ПГА, прототип 40-дюймового OLED-дисплея, созданного инженерами Samsung Electronics.

Компания, являющаяся мировым лидером в производстве натуральных пластиков из возобновляемых ресурсов в системах микроорганизмов, давно перешла от стадии развития к стадии коммерциализации, стремясь реализовать свое видение стабильного будущего с использованием биотехнологий, применяемых для натуральных пластиков, топлива и энергии. Натуральные полимеры Metabolix представляют собой универсальное семейство, свойства которого варьируются от жестких до высокоэластичных и при использовании традиционного оборудования и процессов могут переходить в формованную и термоформованную продукцию; покрытия и пленки, нанесенные методом прессования; пленки, полученные экструзией с раздувом, волокна;

клеящие вещества и множество другой продукции. Продукция обладает продолжительным сроком хранения и устойчивостью даже к горячим жидкостям, горюче-смазочным материалам и маслам, хотя разлагается в водной, морской, земляной среде и в анаэробных условиях, которые обычно формируются в гнилостных системах и на муниципальных мусороперерабатывающих предприятиях. Кроме этого, ее можно компостировать горячим и холодным способом.

*Бизнес-модель компании Metabolix:*

– в настоящее время сосредоточена на серийном производстве широкого и универсального спектра натуральных пластиков ПГА путем переработки сельскохозяйственной продукции, как сахар и масло, с использованием микробных биофабрик;

– разрабатывает возможности производства натуральных пластиков непосредственно из непищевых злаковых культур с экономическими показателями, которые позволят использовать натуральные пластики как конкурентные, устойчивые альтернативы огромному объему универсальных пластиков, таких как полистирол, полиэтилен, полиэтилентерефталат и полипропилен, а также целому ряду значимых на данный момент промышленных химических продуктов.

Компания Metabolix использует несколько различных подходов к переходу на серийное производство натуральных пластиков в зависимости от структуры конкретного рынка. При прямом использовании материалов и высокой концентрации рынка Metabolix реализует свои натуральные пластики. При использовании пластиков в рецептурных продуктах, в условиях фрагментированного рынка или в случаях, когда требуется непосредственная осведомленность о технических потребностях рынка и оказание технической поддержки, компания Metabolix осуществляет обслуживание рынка через специалистов дистрибьюторов, сотрудничество с ведущими компаниями или специалистами по разработке рецептур/преобразованию.

Metabolix успешно продемонстрировала свою ферментационную технологию в крупном масштабе. В результате коммерческих испытаний подтвердились затраты на производство в сумме менее 2,67 дол. США за 1 кг. Министерство энергетики США оказывает поддержку работе компании Metabolix по производству ПГА из высокопродуктивной природной травы американских прерий, которая является ведущим кандидатом для стабильного производства биомассы. Проект также

предусматривает использование остаточной биомассы для производства энергии. Достижение этой цели позволит осуществлять производство ПГА и производных химических продуктов по себестоимости, конкурентной себестоимости больших объемов существующих нефтехимических пластиков, включая полиэтилен, полипропилен, полистирол и полиэтилентерефталат.

В марте 2006 г. компания объявила о своем союзе с компанией Archer Daniels Midland, заключенном для строительства коммерческого завода мощностью 50 тыс. т в г. Клинтон, штат Айова, в целях коммерциализации своей ферментационной технологии. Пуск в эксплуатацию был назначен на 2008 г.

Metabolix также активно сотрудничает с компанией British Petroleum в целях дальнейшего развития прямого производства натуральных пластиков с использованием проса. Ее технология получила поддержку на государственном уровне от Департамента сельского хозяйства США и в рамках Программы разработки перспективных технологий Департамента торговли США.

Корпорация **Pioneer** (Tasuo Hosoda) разработала 25-гигабайтный Blu-Ray Disc, который на 87 % состоит из органического полимера, полученного из зерён кукурузы. Производитель подчёркивает, что новый оптический диск разлагается микроорганизмами и даже при сжигении без вредных для экологии химикалиев. Теоретически новинку можно съесть, но диск покрыт 0,1-миллиметровым слоем смолы, поэтому он слишком твёрд даже для самых "сильных" зубов. Напомним, что две японские компании Sony и Toppan Printing разработали Blu-Ray Disc на бумажной основе.

## 6. МИРОВЫЕ ПРИНЦИПЫ ПРОИЗВОДСТВА БИОПОЛИМЕРОВ

---

Основные мировые принципы внедрения того или иного производства, использование новейших технологий и достижений научно-технического прогресса базируются на гибкости, умении расчета и слежения за колебаниями мировых цен на тот или иной товар, стремление улучшить качество и увеличить спрос на производимый продукт. Постоянный поиск альтернативы тому, что уже имеется, улучшение параметров качества путем совершенствования и применения новейших технологий.

Другой аспект - это экологическая составляющая. Жесткая, но и приносящая выгоду производителю законодательная база, призванная не только "предъявить", но и ввести послабления, а порой и предоставить преференции и льготы.

Порядка 99 % всех пластмасс производится или получается из основных невозобновляемых источников энергии, включая природный газ, нефть, сырую нефть, уголь, которые используются в производстве пластиков и в качестве исходных материалов, и как источник энергии. В какой-то период сельскохозяйственные материалы считались альтернативным исходным сырьем для производства пластмасс, но уже более десяти лет они не оправдывают ожиданий разработчиков. Основным препятствием для использования пластиков, изготовленных на основе сельскохозяйственного сырья, стали их себестоимость и ограниченные функциональные возможности (чувствительность продуктов из крахмала к влаге, ломкость полиоксибутирата), а также недостаточная гибкость при производстве специализированных пластиковых материалов.

Совокупность различных факторов, взлет и падение цен на нефть, повышение интереса во всем мире к возобновляемым ресурсам, рост обеспокоенности в связи с выбросами парниковых газов, особое внимание к утилизации отходов, возродили заинтересованность в биополимерах и эффективных способах их производства.

Новые технологии выращивания и переработки растений позволяют сократить разницу в стоимости между биопластиками и синтетическими пластмассами, а также усовершенствовать свойства материалов

(например, Biomer ведет разработку видов PHB (полигидроксibuтират) с повышенной прочностью расплава для пленки, получаемой экструзией). Растущая озабоченность экологическими проблемами и стимулирование на законодательном уровне, в частности на территории Евросоюза, возбудили интерес к биоразлагающимся пластикам. Реализация принципов Киотского протокола также заставляет обратить особое внимание на сравнительную эффективность биополимеров и синтетических материалов с точки зрения энергозатрат и выбросов CO<sub>2</sub>. (В соответствии с Киотским протоколом Европейское Сообщество обязуется за период 2008-2012 г. снизить поступление парниковых газов в атмосферу по сравнению с уровнем 1990 г. на 8 %, а Япония обязуется сократить такие выбросы на 6 %).

По приблизительным подсчетам, пластики на основе крахмала могут сэкономить 0,8-3,2 т CO<sub>2</sub> на 1 т по сравнению с 1 т пластмассы, полученной из органического топлива. При этом данный диапазон отражает долю сополимеров на основе нефти, используемых в пластиках. В отношении альтернативных пластиков на основе масляных зерен экономия выбросов парниковых газов в эквиваленте CO<sub>2</sub> оценивается в объеме 1,5 т на 1 т полиола, изготовленного из рапсового масла.

В течение следующих десяти лет ожидается продолжение быстрого роста глобального рынка пластиковых материалов, наблюдающегося за последние 50 лет. По прогнозам, сегодняшнее потребление пластмасс на душу населения в мире увеличится с 24,5 до 37 кг в 2010 г. Такой рост определяется прежде всего США, странами Западной Европы и Японией. Однако ожидается активное участие стран Юго-Восточной и Восточной Азии и Индии, которые в течение указанного периода должны составить около 40 % мирового рынка потребления пластмасс. Также ожидается увеличение мирового потребления пластмасс с 180 млн т сегодня до 258 млн т в 2010 г. При этом существенное развитие получают все категории полимеров, так как пластики продолжают вытеснять традиционные материалы, включая сталь, дерево и стекло. По некоторым экспертным оценкам, за этот период биопластикам удастся прочно занять 1,5-4,8 % общего рынка пластмасс, что в количественном отношении составит 4-12,5 млн т в зависимости от технологического уровня разработок и исследований в области новых биопластиковых полимеров. По мнению руководства компании Toyota, к 2020 г. пятая часть мирового рынка пластмасс будет занята биопластиками, что эквивалентно 30 млн т.

Биоразлагаемые полимеры, особенно те, которые производятся из биологического сырья, составляют очень небольшую долю мирового рынка пластмасс. Согласно заключению недавнего отчета по разлагаемым материалам на биологической основе, выпущенного Институтом перспективных технологических исследований европейской комиссии, доля этих материалов на рынке полимеров Европы будет составлять 1-2 % к 2010 г. и не более 5 % - к 2020 г.

К числу основных применений биоразлагаемых пластмасс относится упаковка пищевых продуктов. Контейнеры, пленки и пеноматериалы, изготовленные из таких полимеров, используются для упаковки мяса, молочных продуктов, выпечки и других продуктов. Другим наиболее распространенным применением являются одноразовые бутылки и стаканчики для воды, молока, соков и прочих напитков, тарелки, миски и поддоны. Еще одним рынком сбыта для таких материалов является производство мешков для сбора и компостирования пищевых отходов, а также пакетов для супермаркетов. Развивающимся применением этих полимеров является рынок сельскохозяйственных пленок. Объемы производства биоразлагаемых полимеров стремительно выросли за последние годы.

## **6.1. ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ МИРОВОГО РЫНКА БИОПОЛИМЕРОВ**

**Н**овые биоразлагаемые полимеры входят на рынок, неизменно вытесняя другие виды продукции, причем это сопровождается сменой ключевых игроков на рынке. Несмотря на то, что ниша этого рынка приобрела коммерческое значение более 20 лет назад, его развитие до сих пор мешают многие нерешенные проблемы, среди которых достаточно упомянуть:

- высокие цены;
- отсутствие промышленной инфраструктуры;
- законодательные ограничения.

Согласно новейшему техническому исследованию, выполненному компанией "BCC Research", глобальный рынок биоразлагаемых материалов оценивается в 52000 т. В последнее время произошли технологические прорывы, цены снизились, появились новые продукты и рынки для биоразлагаемых материалов. Средние ежегодные темпы

роста существенно превышают показатели ВВП, причем объемы этого рынка к концу десятилетия уверенно оцениваются в 94000 т.

Этот рынок включает себя только продукцию производителей, производящих "полностью биоразлагаемую" продукцию. Для того чтобы попасть под определение полностью биоразлагаемого, пластмасса должна полностью разлагаться микроорганизмами на двуокись углерода, воду и гумус. Если же биоразложение идет по анаэробному сценарию, его продуктами являются углекислый газ и гумус, выделяется также метан.

Североамериканский рынок биоразлагаемых полимеров за последнее время продвинулся вперед существенно меньше, нежели рынки Европы и Японии, однако основными стимулами на рынке США являются новые законодательные акты и ожидаемые повышения цен на размещение отходов на свалках, которые грядут в ближайшие пять лет. Что касается применения этих материалов, можно уверенно сказать, что на упаковку, включая упаковку материалов навалом, приходилось около 47 % всего рынка этих полимеров в 2005 г. Однако будущее за рынком упаковки для компоста, которая к 2010 г. займет около 50 % всего рынка. Прочая продукция - медицинская и санитарная, сельскохозяйственная и бумажных покрытий - играет меньшую, но не менее важную роль в общей доле рынка, представляя 11 % всего объема использования на 2005 г. Чтобы создать условия для устойчивого роста этой отрасли в Северной Америке требуются:

- инфраструктура для сбора и переработки биоразлагаемых полимеров;
- потребители при этом должны сознательно смириться с дополнительными неудобствами и расходами;
- с экономической точки зрения биоразлагаемые материалы должны рассматриваться как реалистическая и рентабельная альтернатива накоплению мусора всеми действующими сторонами, а также важным бизнесом в краткосрочном и среднесрочном временном диапазоне.

На глобальном рынке этой продукции не так много ключевых игроков, во главе которых стоят такие корпорации, как "Нейчер Уоркс ЛЛС" (NatureWorks LLC) в Северной Америке, а также "Новамонт" (Novamont) и "Басф" (BASF) в Европе. В этом бизнесе участвуют и японские компании, но они обладают относительно малыми объемами про-

изводства, подчас ограничиваясь чисто пилотным производством. Биоразлагаемые полимеры останутся по крайней мере на ближайшие 10 лет, а может быть, и на неопределенное время, нишевым рынком специализированного ассортимента. Однако не будет недостатка в компаниях, желающих "отметиться" и инвестировать свои средства для развития рентабельного бизнеса производства и поставки подобных материалов.

Биополимеры, так же как и традиционные пластики, могут применяться в огромном разнообразии продукции - большей частью в упаковочной и волоконной отраслях. Потребление биоразлагаемых материалов в ЕС весьма обширно. Лидером в Европе является итальянская компания Novamont SpA, а фирма Cargill DOW стала мировым лидером по производству биоразлагаемого пластика. К объединению фирм Cargill и DOW в единую корпорацию привело слияние сельскохозяйственной и химической индустрии, необходимое для данного вида производства.

## 6.2. ПЕРСПЕКТИВЫ И ПРОГНОЗ

### *Перспективы*

**С**праведливости ради следует отметить, что в настоящее время объемы производства биополимеров незначительны и составляют всего около 0,1 % общемирового производства полимеров всех видов. Естественно, что пока ни о какой серьезной конкуренции с их стороны говорить не приходится, и встречающиеся иногда на страницах российских Интернет-изданий сообщения о том, что ПМ, производимые из нефтепродуктов, уступают свое место на рынке биоразлагаемым ПМ, мягко говоря, не соответствуют действительности.

Суммарные мировые мощности их производства, по оценке Международной ассоциации и рабочих групп по биополимерам (IBAW), составляют около 300 тыс. т в год. Это и много, если учесть, что в 2000 г. их было всего 45 тыс. т, и мало, так как снижение цены и повышение конкурентоспособности возможны только в условиях крупнотоннажного производства. IBAW прогнозирует, что к 2010 г. мощности могут составить 1 млн. т, но пока не совсем ясно, за счет каких проектов эта цифра может быть достигнута. Ни одна из ведущих компаний не декларировала значительного расширения существующих или строительства новых мощностей.



**BASF** увеличивает мощности по выпуску Ecoflex, но всего на 6 тыс. т; **Novamont** готов удвоить объемы производства Mater-Bi, но только при благоприятной рыночной ситуации;

**Procter & Gamble** в рамках сотрудничества с **Kaneka** планирует построить производство по выпуску Nodax мощностью 50 тыс. т, однако подобные планы у компании были и несколько лет назад. Не стоит забывать, что значительный прирост мощностей в последние годы был реализован благодаря вводу в строй единственного производства компании **Cargill Dow** мощностью 140 тыс. т. Более реальным представляется, что мировой уровень мощностей производства биополимеров составит в 2010 г. порядка 600-700 тыс. т/год.

Современные, хотя и небольшие, объемы выпуска биополимеров отражают тот факт, что они в своем развитии уже прошли "лабораторный" этап и стадию пилотных производств и находятся на начальной стадии промышленного производства. Во многих случаях уровень их характеристик уже приблизился к характеристикам традиционных полимеров. Области использования биополимеров постоянно расширяются, причем в значительной мере за счет активности японских фирм. Они уже начали использовать биополимеры в производстве компьютеров. Так, **NEC Corp.** разработала для этих целей наполненный полимер на основе ПЛА, в котором наполнителем является волокно кенаф. По сравнению со стеклонаполненным АБС-пластиком новый материал характеризуется более высокой теплостойкостью и прочностью. Другая японская фирма **Arkhe** разработала технологию защиты от УФ-излучения биополимера на основе ПЛА, который будет использоваться для изготовления корпусов различных изделий электроники. **Pioneer** и **Sanyo** выпустили первые партии биоразлагаемых компакт-дисков. Ведущие производители мобильных телефонов работают над покрытиями из биополимеров. Toyota изучает возможности использования полиэфирных биополимеров в автомобильной промышленности, в частности, для изготовления молдингов.

По прогнозам объединения European Bioplastics, объем мирового производства пластиков на основе возобновляемого сырья, составляющий на 2007 г. 262 тыс. т, увеличится к 2009 г. до 750 тыс. т, а в 2011 г. превысит 1,5 млн. т. В результате доля пластмасс из возобновляемого сырья увеличится с нынешних 12 % почти до 40 % (рис. 6.1).

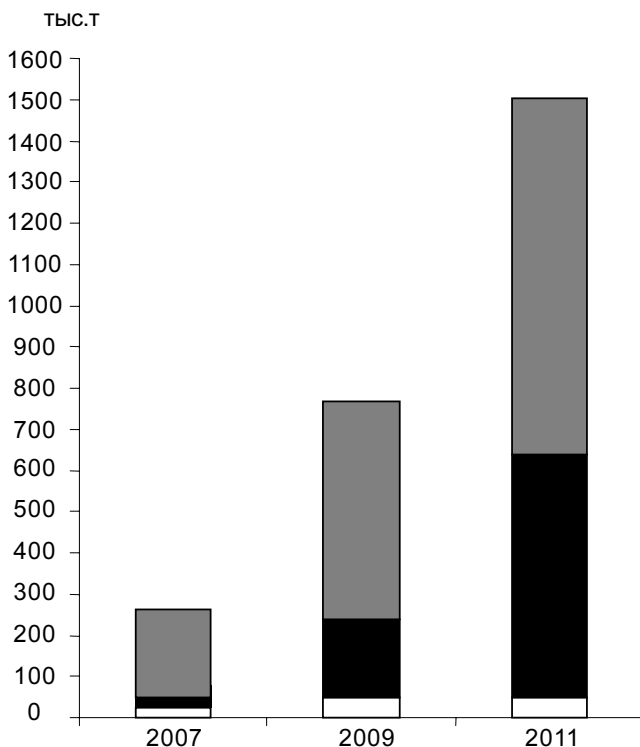


Рис. 6.1. Прогноз мирового производства биоразлагающихся материалов и биополимеров в Европе: □ - биоразлагаемые полимеры; ■ - Биополимеры не подвергающиеся разложению; □ - синтетические биоразлагаемые

Для создания условий с целью устойчивого роста этой биополимерной отрасли должна быть создана инфраструктура по сбору и переработке биоразлагаемых полимеров. Потребители должны сознательно смириться с дополнительными неудобствами и расходами: с экономической точки зрения биоразлагаемые материалы должны рассматриваться как реалистическая и рентабельная альтернатива накоплению мусора всеми действующими сторонами, а также стать важным бизнесом в краткосрочном и среднесрочном временном диапазоне.

## Прогнозы

Что же является главным условием завоевания биополимерами устойчивых позиций на рынке и в первую очередь в секторе упаковки (при условии достижения таких же свойств, как и у конкурирующих, синтетических полимеров)? Мнения специалистов по этому поводу разделяются. Одни считают, что основное - это стоимость, другие полагают, что не менее важным (если не самым главным) является экологический фактор. В связи с этим целесообразно проанализировать некоторые аспекты жизненного цикла биополимеров в сравнении с традиционными полимерами.

Энергозатраты в течение жизненного цикла 1 т ЛПЭНП составляют 72,3 ГДж (ЛПЭНП взят в качестве базы сравнения, так как он принадлежит к полимерам с наименьшими производственными затратами), а аналогичные затраты для 1 т биополимера Mater-Bi (крахмал + 60 % поликапролактона) и ПЛА - 52,3 и 57 ГДж соответственно. Больше энергозатрат требует жизненный цикл биополимеров на основе полигидроксibuтирата - в зависимости от используемой технологии они колеблются от 66 до 573 ГДж. Следует отметить, что для биополимеров учитываются только энергозатраты на их производство (затраты на выращивание соответствующих агрокультур, рассматриваемых в качестве возобновляемых ресурсов, не принимаются во внимание), а для традиционных полимеров в энергозатраты входят затраты как на получение собственно полимера, так и при производстве исходного сырья.

Выбросы в атмосферу  $\text{CO}_2$  в расчете на 1 т полимера составляют для ЛПЭНП, ПЛА и Mater-Bi в процессе их производства соответственно 5,20, 3,84 и 3,60 т. Таким образом, энергозатраты при производстве биополимеров на 20-30 %, а выбросы  $\text{CO}_2$  - на 25-30 % меньше в сравнении с ЛПЭНП. Кроме того, существуют потенциальные возможности дальнейшего снижения энергозатрат (например, для ПЛА - до 30 ГДж и ниже). Конечно, такой анализ является ориентировочным (отсутствуют, в частности, данные по выбросам в атмосферу метана при размещении биопластмасс на свалках), но он показывает, что использование биополимеров дает ощутимые преимущества с экологической точки зрения. Следует отметить, что заключение о предпочтительности того или иного вида полимера зависит также от используемой системы ликвидации отходов ПМ. Если не принимать во внимание рекуперацию

энергии, первенство следует отдать биополимерам. Если же, наоборот, более важной является максимальная рекуперация энергии, то предпочтительнее обычные полимеры. Последнее обстоятельство объясняется тем, что теплота сгорания у обычных полимеров выше, чем у биополимеров. Так, для ПЭ и ПЭТ она составляет 43,3 и 22,1 ГДж/т, а для Mater-Bi и биополимеров на основе ПЛА - 13,6 и 17,9 ГДж/т соответственно. На практике эта разница может быть еще большей, поскольку большинство биополимеров сравнительно легко поглощают влагу.

Требования, предъявляемые к биополимерам, выглядят следующим образом: снижение стоимости остается приоритетным направлением. В то же время биополимеры по сравнению с обычными полимерами должны:

- снижать энергозатраты приблизительно на 20 ГДж/т полимера;
- уменьшать выбросы CO<sub>2</sub> в атмосферу по крайней мере на 1 т/т полимера;
- уменьшать большинство других вредных факторов, влияющих на состояние окружающей среды по меньшей мере на 20 %.

Критерии, по которым оценивается возможность замены обычных полимеров их биоконкурентами, варьируются в региональном масштабе. В Европе, которая сегодня является главным драйвером мировой индустрии биополимеров, учитываются как их стоимость, так и экологические аспекты (рис. 6.2).



Рис. 6.2. Структура потребления биополимеров в Западной Европе

Это объясняется действующими в ЕС стандартами относительно полимерной упаковки и большей озабоченностью европейцев вопросами охраны окружающей среды. Потребление биополимеров можно оценить примерно в 50 тыс. т в год. Наиболее динамично развивается рынок биополимеров в таких странах, как Италия, Великобритания, Нидерланды. В структуре потребления биополимеров (цифры приведены по 15 западноевропейским странам - членам ЕС) наиболее великий удельный вес пленок (рис. 6.3), используемых в тех областях, где важны биоразлагаемость и компостирование (агропленки, мешки для сбора отходов). На втором месте - насыпной амортизирующий материал, получаемый из вспенивающихся марок Mater-Bi.

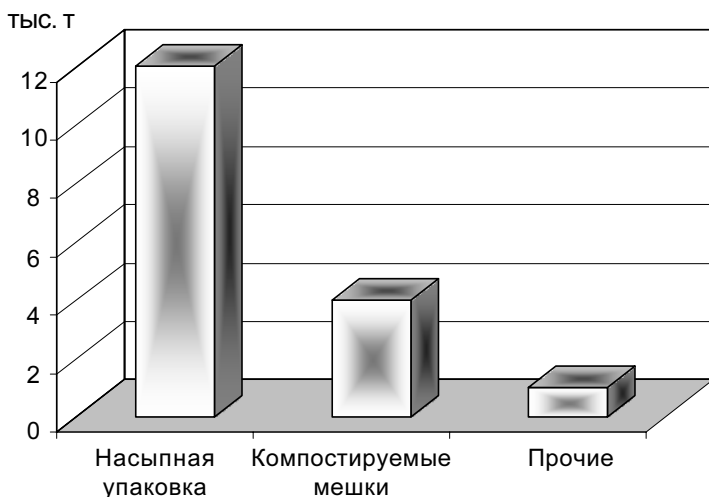


Рис. 6.3. Структура потребления биополимеров в США в 2005 г. (прогноз).  
(Источник: Business Communications)

Хотя потребление биополимеров непосредственно в сфере упаковки пищевой и непищевой продукции пока невелико, ассортимент производимых из них изделий постоянно растет. Компания Nuhtamaki предлагает полный комплект одноразовой компостируемой биоупаковки Bioware в системе пищевого сервиса, включающий чашки для холодных напитков, ножи, тарелки, подносы. Treofan начал выпуск ме-

таллизированной пленки на основе ПЛА, предназначенной в первую очередь для упаковки продуктов, содержащих жиры (масло, сыр). Ирландская компания Tipperary Water использует биополимер NatureWorks в качестве материала одноразовых питьевых стаканчиков, а бельгийская компания Fardis изготавливает из алифатических полиэфиров Eastar Bio и Ecoflex липкие пленки. В Италии из биополимеров на основе крахмала и ПЛА изготавливается упаковка для салатов и макарон. Тестируют биополимеры французские и немецкие упаковочные фирмы.

Развитию рынка биополимеров в Европе способствуют программы по отдельному сбору компостируемых отходов и директивы, предусматривающие штрафы за совместное захоронение различных видов отходов. В этих условиях преимущества биопластмасс, связанные с более низкой платой за хранение отходов, становятся более ощутимыми.

Интерес к биополимерам в Европе, особенно в условиях галопирующих цен на нефть, продолжает расти. Это подтвердили результаты выставки "Innovationparc Bioplastics in Packaging", состоявшейся в мае 2005 г. в Германии. Экспоненты, в числе которых были ведущие производители биополимеров (NatureWorks, Novamont, Procter & Gamble), а также упаковки и пленки (Huhtamaki, Treofan и др.), констатировали неожиданно большое количество деловых контактов. Однако для того чтобы биополимеры могли полностью реализовать заложенный в них потенциал, нужны значительные инвестиции. По оценкам Procter & Gamble, стоимость строительства крупнотоннажного производства составляет несколько сотен миллионов евро. Кроме того, дальнейшее развитие индустрии биополимеров будет затруднено без принятия специальных программ содействия их развитию и продвижению на рынки.

Если в Европе большое внимание уделяется экологическим аспектам упаковки, то в США приоритетом является отношение цена/качество упаковочной продукции. Это означает, что при близких характеристиках потребители ориентируются на более дешевую продукцию и то, что упаковка изготовлена из возобновляемых ресурсов и является биоразлагаемой, не играет существенной роли. Как следствие, рынок биополимеров в США развивается более низкими темпами по сравнению с Европой и Японией. Изделия из биополимеров покупаются в основном в периоды роста цен на крупнотоннажные полимеры. Хотя

некоторые компании и испытывают продукцию, изготовленную большей частью из ПЛА (Nature Works), общие объемы потребления остаются невысокими. Сдерживающим фактором является и недостаточно развитая инфраструктура компостирования.

Более благоприятная обстановка складывается в Японии. Достаточно сказать, что треть всех действующих в мире фирм в сфере разработки и производства биополимеров - японские. Ограниченность территории и наличие законов, обязывающих производителей осуществлять рециклинг полимерной упаковки в целях ее повторного использования и освобождающих биополимерную компостируемую упаковку от уплаты соответствующего налога, способствуют ее адаптации на рынке. Основные потенциальные секторы использования - пищевая упаковка, вспененная упаковка изделий электроники и электротехники.

Доводы "за" и "против" биоразлагаемых ПМ с глобальной точки зрения зависят от того, как будут расставлены приоритеты по сокращению твердых бытовых отходов, реальной ограниченности запасов нефти и газа, рациональном использовании посевных площадей, экологии и прибыльности бизнеса. Однако не вызывает сомнений, что производство биополимеров (в первую очередь получаемых из возобновляемых ресурсов) и их ассортимент будут расширяться, а цена и характеристики - приближаться к уровню традиционных ПМ. В этой области занято большое количество различных исследовательских организаций и компаний; ежегодно проводятся конференции и симпозиумы по различным аспектам биоразлагаемых ПМ, более глубоко изучаются свойства известных биополимеров и предлагаются новые материалы. Сегодня, наверное, нет смысла предрешать вопрос, какие классы биополимеров будут в будущем более перспективными. Каждый из них имеет плюсы и минусы и может найти применение в "своих" нишах рынка.

Рынок биоразлагаемых полимеров является одним из наиболее быстроразвивающихся сегментов агрохимического производства в странах Америки, Европы и Японии. Изменения, регулирующие продвижение биоразлагаемых полимеров, привели к быстрому росту производства продукции из них, которой к 2010 г. может составить 1 млн т, а уже в 2020 г. превысить 5 млн т (для стран ЕС). Для сравнения: в 2000 г. их производство в странах ЕС было на уровне 23 тыс. т. Многие из биополимеров изготавливаются из возобновляемого сырья - их доля составляет 70-80 % общего количества.

Несмотря на то, что в настоящее время доля биоразлагаемых пластиков на рынке чрезвычайно мала, потенциал этого рынка огромен. Дальнейшее ужесточение экологических требований может помочь биоразлагаемым пластмассам успешно конкурировать с обычными пластмассами, заменяя их. В настоящее время самая "массовая" сфера применения биоразлагаемых пластиков - тара и упаковка для пищевых продуктов. Однако уже известны примеры применения биопластиков в отраслях IT технологий, автомобилестроения, игрушек и т. д. Кроме того, вся Европа использует биоразлагаемые мешки для биологических отходов, многие страны применяют и биоразлагаемую мульчу (сельхозпленка).

В России, к сожалению, биополимеры пока не производятся и не применяются. Основные тому причины: ограниченная платежеспособность как предприятий, так и конечных потребителей (неготовность платить за уникальную, экологически чистую, но дорогую упаковку), недостаточное внимание к экологическим проблемам со стороны законодательных властей и неготовность вкладывать в развитие новых технологий производства полимерных материалов. Но и у нас есть "первые ласточки": компания "Пагода" начала производство одноразовых пищевых контейнеров из полилактида.

И еще одна хорошая новость: компания "НБ-Ретал" заявила о начале строительства в Подмоскowie первого российского завода по производству биоразлагаемой полилактидной пленки. Возможно, скоро мы сможем приобрести продукты, упакованные в биопленку отечественного производства.

О большом интересе к биополимерам свидетельствует, например то, что быстрыми темпами (буквально по гиперболе) растет число патентов в сфере получения и технологии переработки биополимеров (рис. 6.4).

Здесь необходимо отметить, что производство биополимеров сопряжено с преодолением некоторых присущих им отрицательных качеств. Например, хрупкость характерна для изделий из целлюлозы и полигидроксibuтилата; плохая термopластичность и влагочувствительность свойственны полимерам на базе крахмала. Но тем не менее развитие науки и технологии в этой области идет быстрыми темпами. Биополимеры и композиты на их основе уже превратились из специального продукта в экономически значимый товар, который становится все



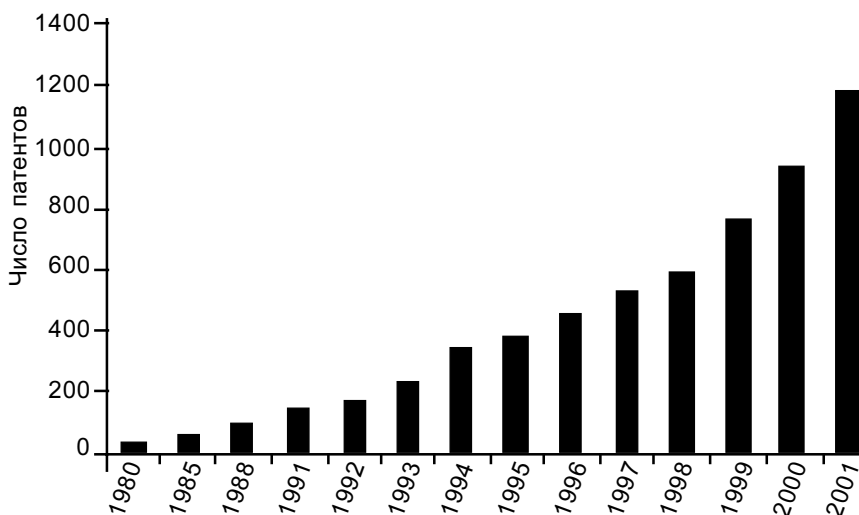


Рис. 6.4.. Биополимеры: взлет патентной активности

более привлекательным и доступным. Этому способствуют агропромышленная интеграция, прогресс в биотехнологии, генной инженерии и селекции, а также рост производственных мощностей (табл. 6.1).

Особую популярность приобрели термопласты, композиты и пленочные материалы на основе крахмала, целлюлозы, эфиров целлюлозы, например, давно известен целлофан. Одними из наиболее перспективных заменителей традиционных пластмасс становятся поли- $\alpha$ -гидроксипропионаты т. е. полимеры молочной кислоты, полилактаты (ПЛ). Мономером для производства ПЛ служит молочная кислота, которую получают ферментацией углеводов (глюкозы, сахарозы, лактозы) или неочищенного сырья (крахмала, патоки или молочной сыворотки) с помощью бактерий типа *Lactobacillus*, *Pediococcus*, *Lactococcus* и *Streptococcus*, а также некоторых грибковых штаммов типа *Rhizopus Oryzae* (биомасса  $\rightarrow$  глюкоза ( $C_6H_{12}O_6$ )  $\rightarrow$  ферментация бактериями  $\rightarrow$  очистка  $\rightarrow$  молочная кислота = олигомеры, лактид, полимолочная кислота).

Синтез ПЛ из молочной кислоты может проходить методами объемной поликонденсации или через получение лактида, и последующей его полимеризации с раскрытием цикла. Последний метод более

Таблица 6.1

**Факторы, влияющие на рынок биополимеров**

Технологические	Достижения в области молекулярной биологии, способах ферментации, генной инженерии и селекции растений Прогресс в области создания композитов и компаундирования Реализация крупномасштабных, экономических проектов Осуществление "органического" рециклинга вместо механического
Экономические	Рост стоимости природных ресурсов Увеличение затрат на утилизацию отходов Повышение конкурентоспособности биополимеров за счет пошлин, взимаемых с загрязнителей окружающей среды
Политические	Нормативно-законодательные акты Государственная и региональная поддержка
Социальные	Лояльное восприятие биополимеров обществом Экологическая просвещенность потребителей

предпочтителен, поскольку позволяет получать высокомолекулярный полилактат. Приемлемые механические, барьерные и эстетико-гигиенические свойства полилактата позволяют использовать его в качестве пищевого тарного материала, практически не уступающего по качеству полиэтилентерефталату. Разлагаемые пластики из растительного сырья идут на изготовление пленочной, пористой и многослойной упаковки пищевых и косметических изделий, а также для производства всевозможных товаров длительного пользования, автодеталей, корпусов сотовых телефонов, и даже применяются для инкапсулирования и доставки некоторых лекарственных форм. Мировым лидером в производстве полилактатов (140 тыс. т/год) является компания Cargill Dow (г. Блэйр штата Небраска, США). Из полилактатов производят различные изделия: одноразовую посуду, обертку для конфет, пленочные материалы, упаковку типа блистерной, продукцию из вспененного материала. Пленочные материалы из биопластиков используют для мульчирования, так как они тут же в почве и перегнивают.

Многие люди оставляют посуду из пластика, пакеты, одноразовые столовые приборы после пикника на природе. В данном случае можно особенно не беспокоиться о дальнейшей судьбе такого мусора. Ведь достаточно посуду и тару из биопластика просто прикопать землей и несколько недель спустя все естественным образом превратится в перегной. Так же и на свалках: биопластики разлагаются, превращаясь в промышленный перегной и, следовательно, отпадает проблема захоронения и утилизации. Это, конечно, является неоспоримым преимуществом биополимеров.

Одним из ограничивающих факторов завоевания рынка биопластиками до недавнего времени была их относительно высокая цена, но с учетом запускаемых высокопроизводительных заводов по их производству этот фактор быстро теряет свою значимость. Биополимеры намного лучше, чем синтетические полимеры, удовлетворяют требованиям европейской директивы 94/62/ЕС от 31 декабря 1994 г., в которой процедура компостирования прописана, как неотъемлемый элемент схемы утилизации отходов. Поэтому они представляют собой лучшую альтернативу традиционным пластикам с точки зрения необходимости резкого сокращения количества пластикового мусора, отправляемого на муниципальные свалки.

Получение и применение биополимеров становится все более предпочтительным по мере роста цен на нефть и другие виды нефтехимического сырья. Биополимеры в отличие от нефтепродуктов практически не способствуют пополнению парниковых газов и глобальному потеплению. Следовательно, развивающие это направление компании, страны, автоматически освобождаются от квот на выбросы, налагаемых Киотским протоколом. Евросоюз уже взял на себя обязательства с 2008 по 2012 г. сократить объем выбросов  $\text{CO}_2$  в атмосферу на 8 % относительно уровня 1990 г. Аналогичное обязательство приняла на себя и Япония, которая планирует сократить выбросы углекислого газа на 6 %. Россия, в связи с процессами, происходившими после распада СССР, очень далека от того уровня выбросов, которые были в 1990 г., и поэтому нас эта проблема пока не очень волнует. Периодически возникают вопросы о том, что Россия может позволить себе продавать свои квоты на выбросы другим странам. Однако наша страна достаточно быстро настигает развитые страны по объему выбросов. Большая часть

выбросов приходится на транспорт, а на упаковку примерно 10-15 %. Необходимо отметить, что в смежной с биополимерами области разработки биотоплива наблюдаются очень серьезные подвижки.

Возвращаясь к полимерам, можно сказать, что за предстоящие десять лет мировой рынок полимеров будет расти как никогда быстро и в основном за счет азиатских стран. В среднем потребление пластика на душу населения вырастет с 24,5 кг (в 2005 г.) до 37 кг (к 2010 г.). Более четверти всего объема производимых полимеров приходится на упаковочные материалы с очень коротким жизненным циклом.

Среди биопластиков основную долю составляет термопластичный крахмал (около 80 % рынка). Его значение, по-видимому, сохранится и далее. Ожидается, что в ближайшие годы будет расти использование полилактатов, полигидроксibuтиратов, полигидрокси-валератов, и изо-полимеров на их основе. Пока цены на биополимеры находятся в диапазоне 3,5-15 дол./кг, конечно, обычные полимеры дешевле, их стоимость сейчас составляет 1-1,5 дол./кг. В среднем биополимеры в 2,5-7,5 раза дороже полимеров из нефтяного сырья. Однако стоит отметить, что еще 5 лет назад эта разница была на порядок больше - 30, 70, а то и 100 раз, поэтому можно представить, насколько быстро сокращается стоимость биопластиков.

Важно то, что производители такого рода материалов, всегда вправе рассчитывать на покровительство местных властей, поскольку предельно упрощается вопрос утилизации отходов и поиска новых мест под полигоны захоронений. Экологичность материалов и продуктов становится все более значимым фактором рекламы и продвижения товара на рынок. Поэтому в проектах по биопластикам охотно участвуют многие интернациональные корпорации - это Coca-Cola, Procter&Gamble, Toyota, Mitsubishi, Sony и многие другие компании, и торговые сети.

Рынки Европейского Союза и США достаточно насыщены. В этих регионах рост объемов потребления пластика не будет значительным, а произойдет структурная перестройка рынка, обусловленная быстрым наращиванием производства и потребления биополимеров (рис. 6.5).

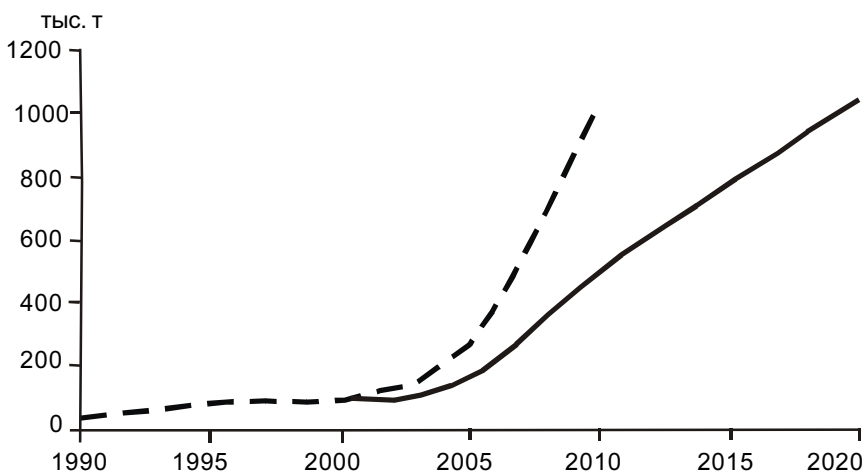


Рис. 6.5. Перспективы роста биополимеров в Европе: — — оптимистический прогноз; — пессимистический прогноз

### 6.3. ОБЗОР ВОЗМОЖНОСТЕЙ РАЗВИТИЯ РЫНКА БИОПОЛИМЕРОВ

**П**ластиковая продукция, которую сегодня можно встретить практически везде, облегчает нашу жизнь и делает ее более безопасной. Альтернативные разработки на основе возобновляемых ресурсов предоставят многочисленные возможности для развития в будущем. Впрочем, традиционные полимеры еще долго будут оставаться "рабочей лошадкой" индустрии пластмасс. Химическая отрасль и индустрия пластиков продолжают адаптировать традиционный пластик к изменяющимся требованиям времени и одновременно развивать производство биоразлагаемого материала. Никогда прежде целый класс упаковочных материалов не был основан на принципах устойчивого развития и поддержания экологического баланса. Однако, несмотря на большой потенциал, биоразлагаемые полимеры развиваются, подчиняясь законам современной экономики, а значит, преодолевают сложные барьеры, завоевывая на рынке свою "нишу".

К нашему великому сожалению, в данной главе не упоминается

ни одна страна из СНГ, ни одна компания, имеющая отношение к ним. Второй, важный момент: мы являемся странами-константами, но не участниками и тем более не производителями биополимерной продукции. Мы и не потребители этой продукции. Мы на стадии адаптации общеизвестного синтетического полимера - полипропилена, полиэтилена и т.д. Основная пластиковая продукция, имеющая широкое применение у нас, изготовлена именно из вышеприведенных материалов.

Все европейские компании и компании развитых стран прошли этапы лабораторных испытаний и пилотных проектов и стоят только перед одной, почти решенной, проблемой - проблемой крупнотоннажного производства различных видов биополимеров.

Глобальный рынок биоразлагаемых полимеров в настоящее время оценивается в 114 млн фунтов. Темпы среднегодового прироста здесь намного превышают ВВП, и прогнозы для этого рынка до конца десятилетия более 200 млн фунтов (табл. 6.2).

Таблица 6.2

**Глобальный рынок биоразлагаемых полимеров  
по применениям до конца 2010 г.**

Применение	Объем рынка, млн фунтов			Темпы среднегодового прироста, %
	2000 г.	2006 г.	2010 г.	
Упаковка	33	53	83	9,4
Мешки для компостирования	23	48	95	14,6
Прочее	5	13	28	6,6
Итого	61	114	206	12,6

А – включая амортизационную насыпную упаковку, на долю которой приходится примерно две трети рынка

Б – включая медицинские и гигиенические продукты, сельскохозяйственные продукты, покрытия для бумаги и т. д.

На долю упаковки, которая включает и амортизационную насыпную упаковку, приходилось в 2005 г. почти 47 % общего объема рынка биоразлагаемых полимеров. Тем не менее, доля компостируемой упаковки будет к 2010 г. приходиться почти 50 %. На долю прочих суще-

ственных продуктов, таких, как медицинские и гигиенические продукты, сельскохозяйственные продукты и покрытия для бумаги, приходилось в 2005 г. 11 % всех применений.

Североамериканский рынок биоразлагаемых полимеров не так быстро развивался, как это происходило в Европе и Японии. Основными стимулами для рынка США будут оставаться ужесточение законодательства и продолжающееся повышение затрат на захоронение. Для получения существенного роста в Северной Америке потребуется в первую очередь создание систем и инфраструктуры для сбора и обработки биоразлагаемых полимеров. Необходимо также, чтобы потребители были готовы принять все неудобства и дополнительные затраты, чтобы биоразлагаемые продукты начали рассматриваться всеми сторонами процесса как реалистическая и доступная альтернатива захоронению отходов.

#### **6.4. МАРКЕТИНГОВЫЕ СТРАТЕГИИ РАЗВИТИЯ ПРОИЗВОДСТВА БИОПОЛИМЕРОВ**

**Р**азработка, уточнение и применение эффективной маркетинговой стратегии является самым важным этапом для любой компании, планирующей вложение значительных средств в биополимеры. Несмотря на гарантированное развитие и рост биополимерной промышленности, существуют определенные факторы, которые нельзя не учитывать. Следующие вопросы определяют маркетинговые стратегии биополимеров, их производства и научно-исследовательской деятельности в этой области:

- Уровень поддержки со стороны государственной политики и законодательной среды в целом: переработанные пластики в определенной степени составляют конкуренцию биоразлагаемым полимерам. Правительственные постановления и законодательные акты, относящиеся к окружающей среде и переработке отходов, могут оказать положительное влияние на увеличение продаж пластиков для различных полимеров. Выполнение обязательств Киотского протокола, вероятно, повысит спрос на определенные материалы на биологической основе.
- Развитие цепи поставок в фрагментированной индустрии биополимеров и коммерческий эффект от экономии за счет масштаба в сравнении с усовершенствованием свойств продукции, при котором она может быть реализована по повышенным ценам.

- Выбор сегмента рынка (упаковка, сельское хозяйство, автомобильная промышленность, строительство, целевые рынки). Усовершенствованные технологии обработки биополимеров обеспечивают более эффективное управление макромолекулярными структурами, что позволяет новым поколениям "потребительских" полимеров конкурировать с более дорогими "специализированными" полимерами. Кроме того, при наличии новых катализаторов и усовершенствованной системы управления процессом полимеризации появляется новое поколение специализированных полимеров, созданных для функциональных и структурных целей и генерирующих новые рынки.

Примерами могут стать биомедицинские виды применения имплантатов в стоматологии и хирургии, которые быстро наращивают темпы своего развития.

- *Базовые технологии:* технологии ферментации, растениеводство, молекулярная наука, производство сырья для исходных материалов, источников энергии или того и другого, использование генетически измененных или неизмененных организмов в процессе ферментации и производства биомассы.

*Преимущества развития рынка биоразлагаемых полимеров:*

- Развитие высоких технологий для будущего.
- Уменьшение выбросов CO<sub>2</sub>.
- Независимость от нефтехимического сырья.
- Сохранение рабочих мест в сельскохозяйственном секторе.
- Культивирование возобновляемых ресурсов.
- Новые возможности по переработке пластиков.



## 7. НЕОБХОДИМЫЙ КОМПЛЕКС МЕР ДЛЯ ОРГАНИЗАЦИИ ПРОИЗВОДСТВА БИОПОЛИМЕРОВ В КАЗАХСТАНЕ

---

Сама отрасль по производству биоразлагаемых полимеров установила согласованные правила для испытаний и сертификации, а в развивающихся странах растет политическое давление на отрасль с целью уменьшения количества отходов от упаковки и создания инфраструктуры для компостирования. Производители биоразлагаемых полимеров также инвестировали средства в совершенствование продукции и технологий. В последнее время наблюдалась тенденция снижения цен на биоразлагаемые полимеры за счет того, что экологически ответственные компании начали работать с биоразлагаемыми полимерными продуктами, заменяя ими традиционные полимеры.

Уникальное свойство этих материалов, а именно их способность поддаваться биологическому разложению дает в результате уменьшение затрат на утилизацию. Потребители и владельцы брендов начинают осознавать преимущества возобновляемой или "зеленой" упаковки. Производство биополимеров предусматривает политические; правовые; социально-культурные; экономические; экологические; технологические составляющие.

**1. Политическая составляющая** является основой инновационной инициативы:

- желание государства или правительства быть впереди инновационных начинаний и жить в ритме технологического и технического прогресса, придающих стране имидж прогрессивно-интеллектуальной страны;
- вынужденные меры в связи с нехваткой углеродородного сырья для производства обычных полимеров и таким образом обеспечение своей независимости;
- избыток экономических и экологических проблем.

Политическая составляющая в этом вопросе зависит от политической воли руководителей и определенной стратегии развития государства в целом. Развитие биополимерной отрасли в Казахстане, бо-

готовой углеводородным сырьем, в первую очередь определяет имидж страны, и непременно заработает на экологию и экономику.

**2. Правовая составляющая** определяется государственным Законом о биополимерах, или Закон о развитии биополимерной отрасли, принятием правительственных решений и постановлений о разработке национальных (государственных), областных или региональных и т.п. программ и концепций развития биополимерной отрасли республики. Только на законодательной базе должны решаться вопросы использования и применения биополимерной продукции, только закон может обеспечить переход потребителей и производителей синтетических полимеров на биополимеры. Об этом свидетельствует опыт передовых западных стран как в производстве, так и в использовании биополимеров. А потому мы предлагаем директивы Европейского Сообщества и отдельных стран, входящих в это сообщество, а также Японии и США. Внедрение использования биополимеров этими странами проводится без всяких купюр, со всеми преимуществами и недостатками, дабы учесть положительное и избежать ошибок.

В 1985 г. была принята директива ЕС №85/339/EWG, касающаяся емкостей для пищевых жидкостей. В соответствии с документом государства Содружества обязаны разрабатывать программы, направленные на уменьшение количества упаковочных отходов. В частности, предусматривалась пропаганда многократного использования упаковки, внедрение ее целевого сбора, а также поддержание полной утилизации упаковочных отходов.

*Недостатки.* Основными недостатками директивы были узкие рамки применения, общие фразы и полный отрыв от рыночных реалий, а также отсутствие стимулов, которые побуждали бы к развитию технологий по переработке отходов.

Ввиду несовершенства документа Европейская комиссия предложила его более детальную проработку для ограничения количества упаковочных отходов. Новая директива ЕС за №94/62/WE об упаковке и соответствующих отходах ставит перед государствами ЕС цель - уменьшить количество коммунальных отходов, попадающих на сборочные пункты, до 300 кг/г на человека.

В 2000 г. ЕС приняло стандарт EN 13432, регламентирующий требования к биоразлагаемым полимерам. По решению Европейской комиссии №2001/524/WE он приведен в соответствие с дирек-

тивной № 94/62/WE. Стандарт внедряет критерии оценки и процедуры, касающиеся возможности естественного гниения биоразлагаемых синтетических материалов в компостных ямах, а также их обработку без присутствия кислорода (т. е. рециклинг органических веществ, а не сжигание).

Что понимается под термином "упаковка"? В соответствии с Законом об упаковках и их отходах, это изделие, предназначенное для хранения, перевозки, доставки или презентации всевозможных продуктов, от сырья до высокотехнологичных товаров. Закон различает единичную, групповую и транспортную упаковку и предписывает изготавливать ее с учетом назначения и требований логистики.

Уже сегодня экологические законы в Австралии и Новой Зеландии требуют применения биопластмасс для упаковки пищевых продуктов. Во Франции соответствующий закон должен вступить в силу 2010 г. Следует ожидать аналогичных законов и в других странах ЕС.

Директива Европейского Союза по упаковке и отходам упаковки (94/62/ЕС) была дополнена в январе 2004 г. директивой 2004/12/ЕС для того, чтобы определить новые задачи по переработке и восстановлению для повторного использования на следующий пятилетний период (2005–2009 гг.). В новой редакции директивы вводятся задачи, связанные с материалами, упоминаются термины "механическая переработка", "химическая переработка" и "переработка исходных нефтепродуктов", а в приложении дается разъяснение понятия упаковки. Обще-европейской задачей по восстановлению для повторного использования отходов упаковки на период 2005–2009 гг. признается общее восстановление как минимум 60 % от веса отходов. К числу видов рециклинга относятся компостирование и способность к химическому или биологическому разложению. Компостирование определяется как "органическая переработка", а компостируемая пластмассовая упаковка, которая перерабатывается для целей компостирования, относится в рамках законодательства к восстанавливаемой упаковке многократного использования. Европейский стандарт CEN (Comite Europeen de Normalisation - Европейский комитет по стандартизации) 13432 является определяющим стандартом для определения способности пластмассовой упаковки подвергаться компостированию.

**В Германии** одобрено дополнение к директиве по упаковке, которое может открыть рынок для биополимеров за счет их освобождения

от выполнения некоторых существующих требований о возврате и восстановлении отходов. Дополнение, принятое верхней палатой немецкого парламента и вступившее в законную силу, дает освобождение до 2012 г. от основных положений Директивы для сертифицированной компостируемой упаковки, изготовленной из поддающихся биологическому разложению полимеров. Такая поправка принята для того, чтобы стимулировать разработку специальных схем восстановления биопластмасс, на основе цикла эксплуатации с обратной связью, таких, как сети компостирования. Схематический цикл эксплуатации с обратной связью - IBAW (Interessengemeinschaft Biologisch Abbaubare Werkstoffe eV). Пользователи упаковки из биопластмассы не будут обязаны участвовать в схемах по переработке, таких, как DSD (Duales System Deutschland - Двоичная система Германии), но они не освобождаются от ответственности за состояние окружающей среды.

В настоящее время законопроект, направленный на создание императивных норм по сбору, сортировке и обработке бытового мусора, находится в стадии подготовки как на национальном, так и на межгосударственном уровне. В Евросоюзе механизмом запуска работ по законопроектam и стандартизации, касающихся отходов упаковки, стала европейская директива 94/62/ЕС от 31 декабря 1994 г. В этой директиве процедура компостирования прописана как неотъемлемая часть схемы утилизации отходов. ПЛ отвечает всем техническим требованиям, предъявляемым к упаковочным материалам (а часто даже превосходит эти требования). Поэтому они представляют собой лучшую альтернативу традиционным пластикам - резкое сокращение количества пластикового мусора, отправляемого на муниципальные свалки.

На настоящий момент, помимо использования ПЛ, полисахаридов и некоторых других биоразлагаемых полимеров, не существует иных способов утилизации пластиковых отходов, которые были бы, с одной стороны, экономически оправданными, а с другой - безопасными для природы и здоровья людей.

**В Японии** Закон о переработке контейнеров и упаковки, разработанный в 1995 г., гласит, что коммерческие организации несут ответственность за переработку в соответствии с объемом, который они производят или реализуют. К таким организациям относятся:

1) коммерческие организации, которые используют "контейнеры" или "упаковки" для товаров, которые они производят или реализуют;

- 2) коммерческие организации, которые производят "контейнеры";
- 3) коммерческие организации, которые импортируют и продают "контейнеры" или товары в "контейнерах" или "упаковках".

Поскольку у подобных коммерческих организаций могут возникать трудности с самостоятельной переработкой, был разработан метод, который позволяет им выполнять свои обязательства путем выплаты "сбора за переработку" Японской ассоциации по переработке контейнеров и упаковки (JCPRA), организации, указанной для этой цели правительством. К числу "контейнеров" относят бутылки, консервные банки, коробки, пакеты и тому подобные емкости, в которые помещают товары, а к числу "оберткок" - листы или им подобные материалы, в которые заворачивают товары. Согласно Закону о переработке контейнеров и упаковки, контейнеры и обертки определяются как предметы, "которые стали ненужными, после поглощения или извлечения содержимого". Ежегодно в Японии выбрасываются примерно 50 млн. т бытовых отходов. Поскольку около 60 % от всего объема этих отходов составляют "выброшенные контейнеры и обертки", важной задачей становится уменьшение объема таких отходов, их переработка и компостирование.

В апреле 2001 г. в Японии вступил в силу Закон "О продвижении экологически безвредных товаров и услуг государством и прочими организациями" (также известный под названием Закон "О продвижении закупок, безвредных для экологии") для того, чтобы стимулировать закупки и приобретение безвредных для окружающей среды продуктов национальным правительством, префектурами, местными органами власти, корпорациями, гражданами и производителями. Безвредными для окружающей среды продуктами называются ингредиенты и компоненты, которые позволяют уменьшить нагрузку на окружающую среду, или на продукты, которые произведены с использованием таких ингредиентов и компонентов, или услуг, при оказании которых используются такие ингредиенты и компоненты. Согласно этому закону различные организации обязаны предпринимать те или иные меры.

### **1) Национальное правительство:**

- выбирать настолько, насколько это возможно, "безвредные для окружающей среды" продукты при поставках продукции или услуг;
- способствовать переходу к использованию "безвредных для окружающей среды" продуктов, и для того, чтобы это стало возмож-

ным, решать для различных видов продуктов, какие из них являются "безвредными для окружающей среды", и каковы критерии определения такого безвредного статуса;

- организовывать сбор и анализ информации о "безвредных для окружающей среды" продуктах, выпускаемых производителями, и объявлять об этом через Интернет;

## **2) Региональные органы управления:**

- перейти, насколько это возможно, на "безвредные для окружающей среды" продукты;
- как можно чаще разрабатывать годовую политику поставок таких продуктов и определять задачи для их приобретения.

## **3) Коммерческие организации и физические лица:**

- при покупке или заимствовании продуктов, или при получении услуг выбирать по возможности "безвредные для окружающей среды" продукты;

- производители должны предоставлять как можно больше информации с помощью таких средств, как маркировка о соответствии экологическим требованиям;

- ежегодно определять цели закупок таких продуктов и объявлять о результатах.

Японское правительство создало японскую стратегию биомассы в 2002 г., чтобы 20 % (6,6 млрд фунтов пластмассы в год) общего объема потребляемых пластмасс получали из возобновляемых источников к 2020 г. К 2020 г. компания Toyota 20 % всей пластмассы, используемой при производстве ее автомобилей, будет производить не из нефтепродуктов. По имеющимся оценкам, для этого потребуется около 400000 т возобновляемых пластмасс в год, причем большей части этой пластмассы еще не существует на сегодняшний день. Поэтому у компании Toyota имеется план развития с целью использования до 100000 т PLA в год для создания небольших деталей внутренней отделки. К 2010 г. Японская компания-поставщик электроники NEC 10 % пластмассы намерена производить из возобновляемых источников. Высокий спрос на возобновляемые материалы в области производства товаров длительного использования стимулирует научно-исследовательскую и проектно-конструкторскую деятельность для получения материалов, соответствующих более высоким требованиям к свойствам.

В результате появляются гибридные смолы, в которых биоматериалы сочетаются с традиционными смолами.

Правительство **Бельгии** установило 300 %-ную пошлину на неразлагаемые пакеты, что сделало использование разлагаемых пакетов более экономичным, правительство Италии распорядилось, чтобы к 2010 г. все пакеты с двумя ручками в Италии были биологически разлагаемыми.

**США**, которые являются крупнейшим в мире производителем этанола, могут производить 24,6 млн м<sup>3</sup>/в год на основе кукурузного зерна. Но здесь даются значительные субсидии для использования такого этанола в качестве топлива, поэтому очень незначительное количество, если вообще хоть какое-то, можно будет использовать для производства пластмасс.

Поддержка правительства США, которая может способствовать развитию производства биопластмасс, включает деятельность по федеральному финансированию работы с биомассой, проводимую министерствами сельского хозяйства США и энергетики США в рамках инициативы по биомассе, а также разделу 9 Закона о фермерстве.

Благодаря особому упоминанию возобновляемых видов топлива и электричества раздел о праве на энергию создает предпосылки для развития производства продукции на биологической основе. При этом требуется, чтобы каждый орган федеральной власти разрабатывал программу закупок как можно большего числа продуктов на биологической основе в той мере, в какой это будет экономически оправданно. В этом разделе также вводится маркировка знаком "USDA Certified Biobased Product" (Сертифицированный Министерством сельского хозяйства США продукт на биологической основе). В период с 2002 по 2007 г. каждый год предоставлялось финансирование в 1 млн дол. для испытания продуктов в рамках присвоения этой марки. Этот способ помогает в особенности более мелким компаниям разрабатывать биополимеры и продукцию, производимую на основе биополимеров.

Неправительственные организации предоставляют общественности возможность высказывать свое мнение по вопросам, касающимся государственной политики, и многие из них сыграли большую роль в продвижении "безвредных для окружающей среды" продуктов и технологий. Неправительственные организации часто влияют на политику, как на глобальном, так и на местном уровне, оказывая давление на

правительство по вопросам защиты окружающей среды и другим проблемам. На протяжении последних 10 лет потребители оказывали поддержку неправительственным организациям, требуя более широкого внедрения "безвредной для окружающей среды" упаковки. По мере того как растет влияние экологических неправительственных организаций (Greenpeace International, Международное общество друзей земли (Friends of the Earth International) и Всемирный Фонд (World Wide Fund), развиваются различные средства массовой коммуникации, особенно Интернет, неправительственные организации работают в сотрудничестве с компаниями для формирования политики по продвижению биопластиков.

В **Казахстане** отсутствие не только законодательной базы, но и какой-либо государственной целевой программы развития биополимерной отрасли ставит в недвусмысленное положение еще не существующую отрасль. В республике не производят полимеры, ибо казахстанская нефтехимия, как движущая сила этой отрасли - на пути становления.

Любая инициатива частного или государственного органа без Закона "О биополимерах" на основе национальной программы развития производства и внедрения биополимеров в Казахстане столкнется с неприятием, ибо отсутствие идеологии и менталитета - "лучше дешевле, чем дороже" - это более чем желание жить в чистоте!

Ст. 28, 29 Закона Республики Казахстан "Об охране окружающей среды", которые налагают 10 %-ный сбор со всех юридических лиц на ввоз и производство пластиковой тары. Возникает вопрос: Государство предложило им альтернативу? Альтернативы нет!

3. **Социально-культурная составляющая** базируется на решении социальных проблем, связанных в первую очередь с занятостью сельского населения страны (касательно Казахстана). Огромная миграция сельского населения республики в город, отсутствие работы, следовательно, стабильного заработка. Очень сложный рынок сельскохозяйственной продукции и отсутствие новых сфер применения и использования продуктов и отходов сельскохозяйственного производства.

Дальнейшее усиление и развитие научно-исследовательской базы по биотопливу, биополимерам, биологизации. Внедрение малых и средних перерабатывающих биотехнологических модулей - вот путь инновационного развития АПК РК. Перевод на высокотехнологические ме-



тоды переработки и производства сельскохозяйственной продукции, глубокая переработка и увеличение ассортимента производимой продукции, это и есть пути решения социально-культурной составляющей. Это пути ремиграции и восстановления класса крестьянства, но крестьянства более "технологически вооруженного" и идеологически грамотного.

4. **Экономическая составляющая** находится в прямой зависимости от повышения стоимости на минеральные топлива (бензин, дизтопливо, мазут) и цены на сельскохозяйственную продукцию (крахмалосодержащие и масличные культуры), из-за регулярно растущей цены на углеводородное сырьё - нефть, газ, уголь, которые, в свою очередь, влекут вверх ценообразование на услуги перевозки, транспортировки сырья и др., образующих общую ЦДС на товар и на конечную продукцию производителей, что в конечном итоге отражается на потребителе, в частности, и инфляционных процессах в целом.

5. **Экологическая составляющая** - растущая загрязненность окружающей среды с увеличением потребления минеральных ресурсов - добычи и переработки нефти, сжигание ГСМ автотранспортом, ТЭЦ (мазут, уголь) и т.д. Повышенное требование уменьшить факторы, вызывающие парниковый эффект выбросами газов и уменьшить количество экологически вредных отходов и выбросов. Но самое важное помимо парникового эффекта, которого никто не видит, это видимые и запруженные пластиком канавы, городские стоки, малые и большие реки и озера.

## 7.1. ПРОГРАММНЫЙ ПОДХОД

**Ц**ель: необходимость создания гарантированного рынка сбыта товаров для сельскохозяйственных производителей, использующих технологии глубокой переработки растительного сырья; уменьшение экспорта сельхоз продукции путем увеличения внутреннего потребления.

Основные задачи программы: содействие организации по строительству мало- и среднетоннажных заводов по производству биополимеров в продуктах глубокой переработки сельхоз сырья и на отходах; создание зон концентрированного выращивания необходимых сельхозкультур для производства биополимеров; обеспечение гарантиро-

ванного сбыта сельскохозяйственным товаропроизводителям их продукции, необходимого для производства биополимеров.

Программа должна предполагать создание системы государственных стандартов в сфере производства и использования биополимеров; использование в сфере производства и потребления биополимеров экономических рычагов и стимулов.

Программа должна предусматривать: оптимизацию площадей сельскохозяйственных угодий под культуры, используемые для производства биополимеров; внедрение почвозащитной системы земледелия; соблюдение научнообоснованного севооборота; технико-экономическое обоснование строительства заводов, которые будут производить биополимеры; и определение зоны концентрированного выращивания культур, необходимых для производства биополимеров.

Программа должна определять: стратегию развития необходимых сельхоз культур для производства биополимеров: создание региональных зон концентрированного выращивания озимых и яровых сельхоз культур для производства биополимеров.

Казахстан, являясь одним из крупных мировых производителей зерна, не имеет и не внедряет инновационные технологии глубокой переработки сельскохозяйственной продукции, что лишает возможности построения многоотраслевой ЦДС. Одним из таких направлений развития ЦДС при углубленном технологическом процессе переработки зерновых и масличных культур является производство биополимеров. Производство биополимеров можно рассматривать как отрасль биотехнологии или как инновационную отрасль сельскохозяйственной биотехнологии.

Строительство одного завода по производству биополимеров - это готовый территориально-производственный комплекс (ТПК) или, как модно нынче называть, кластер (в понимании автора аналог ТПК и не более того). Кластер не типичный "село - город" или "биополимерный кластер", конечная продукция которого предназначена на внутренний и внешние рынки.

*Основные движущие силы рынка биополимеров:*

- стремление политиков всех стран быть впереди новых начинаний;
- быстрый возврат инвестиций;
- желание местных фермерских кооперативов стать более вертикально интегрированными хозяйствами;

- биополимер из различного крахмального и масличного возобновляемого сырья;

*Производство полимеров и биополимеров даёт 3 эффекта - экономический, экологический и социальный:*

- дополнительный рост ВВП;
- снижение себестоимости, более тщательный контроль свойства продуктов;

- появление новых продуктов и рынков сбыта;
- резкое увеличение внутреннего потребления и экспорта не традиционного для республики продукта, путем сокращения импорта;

- предотвращение загрязнения окружающей среды, снижение объема выбросов газов, вызывающих парниковый эффект, и других ядовитых веществ;

- чистый воздух и водоемы в стране и мегаполисах;
- материалы, химикаты из биомассы;
- продукты многоразового использования и переработки;
- диверсификация экономики сельского хозяйства и ее рост;
- развитие сельских регионов;
- улучшение здоровья человека, экологии и качества жизни населения;

- создание рабочих мест, особенно в депрессивных сельских регионах;

- рост доходов фермеров и оживление местной экономики;
- серьезное развитие других отраслей сельского хозяйства;
- дополнительные республиканские и местные налоги;

*В биополимерной индустрии решатся все проблемы, когда государство решит проблемы законодательные, например:*

- произойдет четкое разделение полимера и биополимера (пищевой, упаковочный и т.д.) и технический;

- снизится акциз на использование биополимера из возобновляемого сырья;

- пределятся налоговые и таможенные льготы, субсидии и поощрения всем, кто задействован во всем процессе производства биополимера - от выращивания сырья до реализации конечного продукта;

- ежегодный рост общего потребления биополимеров на 30 %;

- расширится ассортимент биополимеров и сферы использования;

- актуальность работ по биополимерам (полимерам биологического происхождения);
- разработка биоразлагаемых пластмассов и биополимеров;
- разработки биоразлагаемых продуктов, нового поколения перспективных материалов, отвечающих всем экологическим и экономическим требованиям.

*Основные преимущества биоразлагаемых пластиков:*

- низкий барьер пропускания кислорода/водяного пара;
- оптимальные характеристики для использования в производстве упаковки для продуктов с малым сроком хранения;
- возможность полного разложения в специальных промышленных установках;
- стойкость к разложению в обычных условиях и разлагаемость при специально созданных условиях, температурах или в присутствии особых микроорганизмов.

Как видим, на примере развитых стран, всё начинается с Закона и существует принцип верховенства Закона. Следовательно, необходима подготовка законодательной базы, концепции или стратегия развития биополимерной отрасли, создание научно-исследовательской базы или тыла, опытно-экспериментального производства и пилотного проекта, и главное - финансирование приведенных мероприятий.

**Требуются:**

- Оптимизация лабораторной технологии получения полимеров нового поколения на основе новых штаммов бактерий.
- Аналитические исследования полученных биополимеров с использованием современных методов (физико-химические, технологические, медико-биологические).
- Разработка технологической, аппаратурной, монтажной схем, пояснительной записки, спецификации оборудования, составление ТЗ на нестандартное оборудование.
- Комплектация оборудованием, изготовление нестандартного оборудования.
- Обвязка и монтаж технологической линии на базе подходящих биофизических, физико-химических институтов АН РК.
- Гидравлические испытания, пусконаладочные работы.

- Ввод в эксплуатацию опытно-промышленной линии по производству разрушаемых и разлагаемых биопластмасс.
- Выпуск опытных партий продукта и изделий медицинского и иного назначения.
- Испытания.

И только следующим этапом будет размещение 3-4-х производств на территории республики в зависимости от экспортной или внутренней ориентации "предполагаемой продукции".

## 8. ОСНОВНЫЕ ПРЕДПОСЫЛКИ РАЗВИТИЯ ПРОИЗВОДСТВА БИОПОЛИМЕРОВ В КАЗАХСТАНЕ

---

**П**режде всего необходимо, чтобы государство определилось, что сегодня важно: экология или экологическая экономика? Но смеем заметить, в каких бы масштабах не развивалась биополимерная отрасль в Казахстане в ближайшие 5-10 лет, она не увеличит бюджет страны, но значительно повлияет на экологию. Влияние на экономику может быть как положительным, так и отрицательным. Но это может определить только законодательство.

Так, поступления могут увеличиться, если законодательно будут санкционированы штрафы за неиспользование биополимеров, но и напротив, необходимы субсидии и льготы тем, кто применяет и активно использует широкий ассортимент. Как бы то ни было, бюджет рассчитан на поступления только в том случае, если производство ориентировано на внешний рынок, т.е. на экспорт.

Существует еще одна дилемма: это один из проектов 30 корпоративных лидеров Казахстана - строительство полимерного завода в Западном Казахстане мощностью 1200 тыс. т в год, по производству полипропилена и полиэтилена из попутного газа, продукция которого, без сомнения, нацелена на внутренний рынок. Как известно, полимерная продукция - от упаковочных материалов до одноразовой посуды и т.д., производится из китайского и российского ПП и ПЭТ. Этому гиганту не нужна конкуренция, но продукция его необходима для развития биополимерной отрасли в нашей стране.

Все западные компании, занимающиеся производством и дальнейшими исследованиями в сфере биополимеров, имеют огромный опыт разработок именно в отрасли синтетических полимеров.

Технологии производства биоразлагаемых полимеров в Казахстане отсутствуют полностью, да и о каких технологиях можно говорить, когда только 5 лет тому, мы начали выдувать и выдавливать полимерную продукцию из привозного сырья. Следовательно, говорить о технологической готовности неуместно. Рыночные барьеры для биополимеров, как и для любых инновационных разработок, достаточно высоки. В этом плане ключевую роль в маркетинге играют так называемые

"отправные условия исследования" - изучение возможного снижения цены в зависимости от роста мощностей производства.

Возможны два подхода:

– Продвижение нового вида как самостоятельной ценности: биоразлагаемые полимеры дают качественно новые возможности в области утилизации пластиковых отходов.

– Продвижение исходя из глобальной выгоды: для производства биополимеров не требуется нефть.

Однако в республике нет идеологии производства биополимеров, нет фактов использования и применения биополимеров. Уже сегодня биополимеры с успехом покоряют рынок, на основе его подхода. Впрочем, всё это отнюдь не означает, что нефтехимическое сырьё и изделия на его основе будут забыты - ведь производство биоматериалов всё же не является массовым. Кроме того, на пути развития биополимеров появляются новые бюрократические проволочки (установление стандартов качества, процедуры тестирования и т. д.). У нас и этого нет, так как не с чем бороться и нечему противостоять.

Для компостируемых материалов система подтверждения качества (тестирование по принятым стандартам) аналогична системе, принятой для биополимеров. Компостирование признано наиболее экологически и экономически оправданным методом переработки полимерных отходов. Даже если модель развития биополимеров пока не разработана в совершенстве, сама идея повторения "природных циклов" и использования возобновляемых ресурсов, безусловно, заслуживает доверия. Компостирование дает два эффекта - это отсутствие десятилетиями никуда не исчезающих гор мусора и естественное смешивание компоста с землей с одновременным удобрением.

## 8.1. ПРОИЗВОДСТВЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ

**Б**иоразлагаемые полимеры по структуре сходны с традиционными пластиковыми полимерами, а стандартные методы изготовления могут быть использованы для трансформации их в огромное количество разнообразной продукции. Процесс производства состоит из нескольких ступеней.

Технология производства материалов из биополимеров аналогична способам переработки обычных полимеров, Здесь также применя-

ются методы экструзии, инжектирования, ламинирования и т.д. Конечный продукт может быть снабжен печатью или этикеткой. Решающим фактором для выбора материалов и процессов остается то, что способность биополимеров к разложению должна быть сохранена.

Доступность биополимеров покупателям изучали в 2001 г. в Германии. Из 600 опрошенных респондентов (исследование проводилось в г. Кассель) 90 % считают, что замена традиционного пластика биоразлагаемыми аналогами - это позитивное изменение. Более 80 % потребителей биополимеров оценивают эти материалы как "качественные", "хорошие" и "очень хорошие". Треть респондентов сообщили, что они готовы переплачивать до 10 % за безопасную упаковку, изготовленную из биоразлагаемого пластика. Например, за стаканчики для йогуртов, изготовленные из биополимеров, покупатели готовы доплатить 5 центов. Аналогично позитивные результаты дало исследование биопакетов для лекарств в аптеках г. Дортмунда.

По данным исследований общественного мнения в Касселе, в целом идея биоразлагаемой упаковки положительно воспринимается людьми, а качество такой упаковки неизменно оценивается как "высокое". Большую роль в столь позитивном видении играет осознание возможности экологически безопасной утилизации этих материалов.

Согласно данным по ЕС около 30 % от 35 млн. т потребляемого пластика используется в сфере упаковки. Именно инновационные упаковочные разработки требуют использования биополимерных материалов. В Великобритании во многих супермаркетах уже перешли на биоупаковку для пищевых продуктов: овощей, фруктов, кулинарии. Причем для получения такого рода упаковки используются различные виды пленки на основе натурального сырья. Из биополимеров успешно делают пакеты для пищевых продуктов, блистерные упаковки, бутылки и тубы для молочной продукции. Такие упаковки подлежат компостированию после использования или истечения срока годности товара. Способность к компостированию не сокращает сроков хранения продуктов - в холодильнике они могут сохраняться столь же долго, как и их "традиционные" аналоги. Биоразложение имеет и еще один плюс: этот метод не допускает попадания пищевых остатков в компост.

Становление, развитие и маркетинг биоразлагаемой продукции предоставляет огромные перспективы предприятиям агрокультурной, химической и пластиковой отраслей. Учитывая экологическую чистоту



таких материалов, производители могут легче формировать свой позитивный образ на рынке, а также демонстрировать абсолютно новый уровень развития биополимеров. Многообразие переработки новых полимеров создает идеальные условия для распространения их во всем мире.

Многие районы в странах Азии испытывают загруженность пластиковыми отходами (в основном это отходы от индустрии быстрого питания и производства ПЭ пакетов). После переработки и захоронения отходов пластика в почве компостирование - наиболее удачный метод утилизации такого рода мусора.

Предприятия по производству биополимеров значительно компактнее, чем заводы традиционных пластиков, кроме того, они являются экологически чистыми. Поэтому важно понимать, что, несмотря на начальную стадию развития, биоматериалы имеют все шансы для дальнейшего успешного развития. В Европе на сегодняшний день потребление полимеров растет на 35 млн т/год, причем Ассоциация пластиков прогнозирует ежегодный рост до 55 млн т к 2010 г. Доля ежегодного потребления биоразлагаемых полимеров также обещает вырасти до 1 млн т. Примерно 10 % всех полимеров на рынке будут составлять различные виды переработки биоразлагаемого пластика, и в долгосрочной перспективе это число станет увеличиваться.

Тесты ISO 14040 позволяют дать оценку воздействия той или иной полимерной продукции на окружающую среду. Кроме того, у предприятий всегда есть возможность исследовать жизненные циклы производимого товара - процессы по созданию, особенности использования и способы утилизации, чтобы оценить его качества. Что касается биоразлагаемого пластика, то использование обновляемых ресурсов при его производстве позитивно влияет на энергозатраты и минимизирует выбросы  $\text{CO}_2$ . По сравнению с традиционными пластиками вредно влияние на окружающую среду сокращается примерно на 20 %. Согласно исследованиям Европейской программы по изменениям климата размер экономии составляет примерно 4 млн т  $\text{CO}_2$ . Примером такой экономии может служить изготовление пленок из пшеничных смесей, что значительно снижает затраты топлива и экономит нефтехимическое сырье, а значит, позитивно сказывается на окружающей среде.

## 8.2. НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ДЛЯ АПК

**Б**ольшая часть сырья для производства биополимеров на сегодняшний день поступает из сельскохозяйственной отрасли. Кукуруза, картофель и зерновые культуры становятся основными источниками биоразлагаемого пластика. Упаковки из картофеля и пшеницы уже научились успешно компостировать в Голландии; таким же образом собираются перерабатывать и продукцию, изготовленную из целлюлозы и дерева (табл. 8.1).

Биотехнологии и геновая инженерия обеспечат дальнейшее развитие полимерной отрасли. Полимеры будут изготавливаться на заказ на заводах-производителях. Уже сейчас биоразлагаемые материалы составляют 10 % всего рынка пластика, а значит, их производство в целом потребляет около 5 млн. т натурального сырья. Прогнозы относительно роста в отрасли основаны на исследованиях мнения потребителей и предположений о растущих ценах на нефть в мире.

Таблица 8.1

### Физико-механические характеристики некоторых биополимеров

Характеристика	Bio-pol	Nature Works	Mater-BiY 101U	Mater-Bi2F03 U/A	Mater-BiNF 01U	Eastar Bio	Eco flex
Температура плавления, °С	135	176	-	64	110	108	110-115
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1250	1240	1350	1230	1300	1220	1250
Модуль упругости, МПа	1000	3500	1700	180	120	100	80
Удлинение при разрыве, %	25	6	27	900	600	700	820
Предел прочности при растяжении, МПа	25	53	26	31	25	22	36

Не осталась в стороне и "оборонка". Интерес к использованию биополимеров на основе ПГА в качестве основы противорадиолокационных отражателей и замены используемого стекловолокна проявил Пентагон.

Неожиданное применение ПЛА предложено Mitsubishi Plastics. На выставке "Sewage-2004" в Иокогаме были экспонированы канализационные биополимерные трубы, сравнимые по механическим характеристикам с ПВХ. Однако, поскольку в грунте они разлагаются в течение 3-5 лет, их можно будет использовать только в тех случаях, когда планируемый срок службы труб заведомо мал.

Несмотря на очевидный прогресс биополимеров в тех областях, где доминируют конструкционные пластмассы, их перспективы оцениваются по-разному. Из данных табл. 8.2 следует, что биополимеры на основе крахмала и ПЛА могут частично потеснить, а биополимеры на основе полигидроксibuтирата/полигидроксигексаноата - полностью заменить ПЭ и ПП. Однако это относится главным образом к упаковке.

Таблица 8.2

**Потенциальные возможности замены традиционных ПМ на биополимеры**

Синтетический полимер	Тип биополимера		
	I	II	III
ПВХ	-	-	+
ПЭВП	+	+	++
ПЭНП	+	-	++
ПП	+	+	++
ПС	+	+	+
ПММА	-	-	-
ПА	-	+	-
ПЭТ	-	+	+
ПБТ	-	-	-
ПК	-	-	-
ПУ	+	-	+
УПС	-	-	-
АБС	-	-	-

*Примечание:* I - на основе крахмала; II - на основе ПЛА; III - на основе полигидроксibuтирата/полигидроксигексаноата; ++ - полная замена; + - частичная замена; - - нет замены.

Составить же конкуренцию конструкционным ПМ - ПММА, ПК, ПБТ, АБС-пластику - биополимеры, по мнению авторов, пока не в состоянии. Следует отметить также более высокий потенциал биополимеров на основе полигидроксibuтирата/полигидроксигексаноата (Nodax и подобные марки) по сравнению с биополимерами на основе ПЛА и крахмала.

По другим, более оптимистическим, оценкам, до 10 % всех используемых в электронике ПМ может быть в будущем заменено биополимерами.

### 8.3. РЫНОК РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

**Б**иополимеры представляют собой продукты синтеза на основе сахара, крахмала, целлюлозы, лигнина и растительных масел. По имеющимся расчетам, в течение жизненного цикла биополимеров (от получения до полного перегнивания на свалке или сжигания в качестве топлива) образуется значительно меньше углекислого газа, чем у пластиков из нефтехимического сырья. Производство полимеров на основе растительного сырья - это путь сбережения энергии. Например, в сравнении с полиэтиленом при производстве каждой тонны биопластика экономится 12-40 ГДж энергозатрат. Это и понятно, нефть необходимо добыть, переместить к месту переработки. Далее следуют процессы разгонки, крекинга, получения мономеров, синтез полимеров и все это достаточно энергозатратные стадии, в отличие от процесса получения биопластика, например, из кукурузного крахмала с применением процесса ферментации.

Кроме того, 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 основаниям 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".

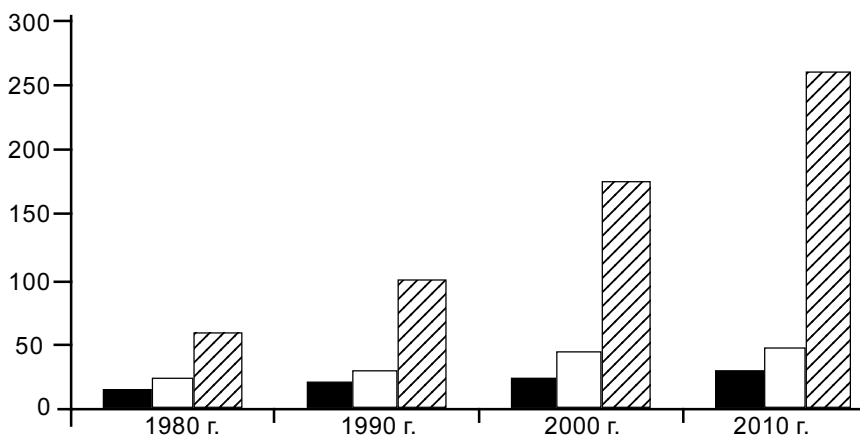


Рис. 8.1. Прогноз роста потребления пластмасс: ■ - Германия; □ - Евросоюз; ▨ - всего в мире

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. На рис. 8.1 представлена диаграмма изменения объема производства полимеров в Германии, Европейском Союзе и в мире. Как видно, рост производства и потребления в Европе не столь велик, как в целом в мире. По некоторым прогнозам, объем мирового производства полимеров вырастет 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 также проводила компания Toyota: в связи с ростом интереса к возобновляемым источникам сырья к 2020 г. уже четверть мирового рынка пластмасс будет приходиться на биопластики, а это около 30 млн. т.

Проведенный несколько лет назад анализ рынка растительного сырья показал, что для достижения планируемых объемов производства биопластиков в количестве 5 млн. т для всех стран ЕС необходимо увеличить площадь обрабатываемых земель до 2,5 млн га. При этом прогнозируется, что 6-10 % мирового потребления кукурузы "съест" рынок изготовителей биополимера PLA.

Сырьевой рынок Казахстана представлен всеми сельскохозяйственными культурами, необходимыми для развития биотопливной и биополимерной промышленности. Это в первую очередь зерновые маслические культуры.

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. В конечном итоге биополимеры разлагаются на компоненты, участвующие в природном цикле, т.е 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. 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).

Следует отметить, что в настоящее время объемы производства биополимеров незначительны и составляют всего около 0,1 % общемирового производства полимеров всех видов. Естественно, что пока ни о какой серьезной конкуренции с их стороны говорить не приходится, и встречающиеся иногда на страницах российских Интернет-изданий сообщения о том, что ПМ, производимые из нефтепродуктов, уступают место на рынке биоразлагаемым ПМ, мягко говоря, не соответствуют действительности.

Требования, предъявляемые к биополимерам, формулируются следующим образом: снижение стоимости; снижение энергозатрат, и

уменьшением вредных выбросов  $\text{CO}_2$  и других факторов, влияющих на состояние окружающей среды

Основополагающая идея получения биоразлагаемых пластиков - повторить природные "циклы развития". По всему миру более 60 млрд. т органического материала получают путем фотосинтеза. Большая его часть затем перерабатывается с помощью микроорганизмов в начальный продукт - воду и углерод. Именно такая модель цикла используется как образец для биоразлагаемых полимеров, получаемых из различных агрокультур. Когда биоразлагаемые полимеры отслужат своё, они могут быть превращены в компост (с использованием подходящего для них вида переработки).

Для развития технологий производства биоразлагаемых полимеров химическая индустрия и индустрия пластмасс изучают возможности для синергии нефтехимии и восстанавливаемых ресурсов.

Возможности по созданию новых обработок быстро растут. Биоразлагаемые материалы представляют уже 10 % (150 млн. т) на мировом рынке пластиков. В сфере упаковки и пленки на основе зерна они занимают первое место.

В современном мире защита окружающей среды выходит на первый план: именно поэтому биоразлагаемые материалы завоевывают всё большую популярность. У покупателей упаковка из таких материалов также пользуется доверием. Не только современные производители, но и сами потребители понимают, что разработка материалов на основе постоянно восполняемых ресурсов - это шаг в правильном направлении.

В Европе и по миру в целом в теоретическом и практическом плане очень много разработок и предложений биополимеров, предназначенных для различных отраслей промышленности - от медицины, до сельскохозяйственной техники. Все эти разработки, как уже неоднократно подчеркивалось в данном исследовании, носят практический характер и направлены в первую очередь на экологизацию отдельных отраслей промышленности, внесение вклада в борьбу с выбросами  $\text{CO}_2$ , поиска путей независимости от нефтехимической индустрии, а также множества других проблем, актуальных для человечества. Инновации в биополимерном производстве, как и в биотопливном, носят в первую очередь политический характер, вызванный стремлением обеспечения своей суверенности от стран, имеющих и торгующих не-

фтью и газом. Ниже, мы убедимся, что все компании-разработчики, мировые лидеры в сфере биополимерных разработок имеют принадлежность к странам - "изгоям", за исключением Америки, не входящих в элиту мировых нефтедобывающих стран. Ниже, приводятся названия компаний мировых лидеров в области исследований и производства биополимеров, их достижения и внедрения.

BASF SE объявил о своих планах по существенному увеличению масштабов производства биоразлагаемых пластмасс марки Ecoflex® на промышленной площадке в г. Людвигсхафене. Реализация этих планов позволит довести объемы выпуска пластиков Ecoflex® до 60000 метрических тонн в год (в настоящее время - 14000 метрических тонн в год). Расширенные производственные мощности войдут в эксплуатацию в 3 квартале 2010 г.

Материал Ecoflex® - это продукт нефтехимической переработки, относящийся к группе пластмасс; его характеристики аналогичны свойствам обычных полиэтиленов. Вместе с тем пластик Ecoflex способен к полному биологическому разложению, что отвечает требованиям стандарта DIN EN 13432.

Одновременно концерн BASF намеревается увеличить мощность установки по производству компаундов (г. Людвигсхафен), предназначенной для выпуска недавно разработанного продукта марки Ecovio®. Эта новинка, изготавливаемая на основе пластика Ecoflex®, на 45 % (по весу) состоит из возобновляемого сырьевого материала - полимолочной кислоты. Таким образом, Ecovio (помимо способности к биоразложению) в значительной степени является продуктом, производимым на биологической основе; источником для получения полимолочной кислоты служат зерновые культуры (в частности, кукуруза).

На мировом рынке биоразлагаемых пластмасс и пластмасс, производимых на биологической основе, отмечается значительный рост, ежегодные темпы которого превышают 20 %. "Выпуск пользующегося большим спросом биоразлагаемого полиэфирного продукта Ecoflex® и инновационного материала Ecovio позволяет нам поддерживать своё присутствие на этом растущем рынке. Ввод в эксплуатацию новых производственных мощностей будет способствовать укреплению и консолидации наших рыночных позиций", - отметил д-р Михаэль Штумпп, руководитель подразделения по выпуску специальных полимеров концерна BASF. - "Расширение производства даст возможность



ещё более эффективно удовлетворять потребности заказчиков, а также повысить гибкость нашей системы поставок".

Поставляя на рынок полимерные продукты Ecovio® и Ecoflex®, концерн BASF уже занимает ведущие мировые позиции в области производства биоразлагаемых пластмасс и пластмасс на биологической основе. Эти материалы используются при изготовлении хозяйственных пакетов, способных к биохимическому разложению вкладышей, мульчирующих пленок, оберток для пищевых продуктов и др. Такие качества, как биоразлагаемость и высокое содержание возобновляемых сырьевых материалов, становятся всё более востребованными в условиях жесткой конкуренции в данном сегменте рынка.

Наиболее приемлемой моделью развития казахстанского рынка биополимеров, является принятие Национальной программы "Полимер" с двумя параллельными подпрограммами: проект "Полимер" и проект "Биополимер". Оба проекта в первую очередь должны быть ориентированы на внутренний рынок, а во вторую - на экспорт, причем благоприятны оба направления. Но проект "Полимер" актуальнее и приведет к полной независимости внутренних потребителей от российских, китайских и иных поставщиков гранулированного ПП и ПЭ.

Для производства полимера и биополимера используются аборигенные (местные), невозобновляемые углеводородные и возобновляемые источники.

Если рассматривать экспортные возможности, то наиболее привлекательным импортером является Китай, чьи потребности в биополимерах в ближайшие год-два превзойдут самых крупных в мире потребителей. В плане логистики Казахстану благоприятствует территория Западного Китая с населением в несколько десятков раз превышающим все население нашей страны. Одними из потенциальных потребителей следует рассматривать - в ближайшем будущем Россию, так как серьезно рассматриваются вопросы производства и применения биополимеров и в далекой перспективе Узбекистан, Киргизия и Таджикистан.

Что касается внутреннего рынка, то все вопросы, касающиеся применения биополимеров, решаются только на законодательном уровне! Менталитет нашего производителя, да и потребителя, далек от европейского, а потому использование биополимеров в будущем будет зависеть от того, насколько хороши льготы и преференции тем, кто ис-

пользует биополимеры. Таким образом, только АПК республики будет иметь:

- увеличение площади посевов рапса, софлора, кукурузы, картофеля, сои и др. крахмалосодержащих и масличных сельхоз культур, необходимых для производства биополимеров. Это, в свою очередь, приведет к росту занятости в аграрном секторе экономики и обеспечению стабильным заработком сельхоз производителей;

- социально-экономический эффект выполнения Программы будет определяться повышением уровня и качества жизни населения сельских регионов и экологической безопасности страны;

- вовлечение в оборот дополнительных сельхозугодий, реанимация бросовых полей и пашен, биологизация сельского хозяйства.

Наиболее выигрышной экономической стратегией производства на сегодня является комбинирование полимеров, получаемых на основе пшеницы и нефтехимического сырья - например, смеси синтетического полиэстера и пшеницы ("пшеничные смеси"). Таким образом, полимеры, получаемые на основе нефтепродуктов, помогают рынку биоразлагаемых (экологически безопасных) полимеров в развитии. В то время как без экономического развития невозможны и технологические новшества. Для рынка полимеров, который настолько зависит от нефтехимической продукции, биоразлагаемые материалы представляют массу новых возможностей ниже:

<i>На основе нефти</i>	<i>Производитель (марка)</i>
Полиэстер (определенные виды)	BASF (Ecoflex), DuPont (Biomax, Sorona), Eastman (Eastar Bio)
<i>На растительной основе</i>	
Пшеничные зерна	Novamont (MaterBi), Rodenburg Biopolymers (Solanyl), Plantic Technologies (Plantic)
Полигидроксиалканы	Procter&Gamble
Полимолочная кислота	Cargill Dow, Mitsui (Lacea), Нусай!
Целлюлоза (ацетаты)	Eastman (Tenite), 1FA (Fasal), Innovia Films (Natureflex)
Смеси из пшеницы	Novamont (MaterBi), Stalenco

К сожалению, на сегодня по весьма объективным и серьезным причинам невозможно:

- предоставить расчеты по затратам на выпуск какого-либо казахстанского биополимера;
- посчитать себестоимость предполагаемого выпущенного товара;
- определить качество предполагаемого казахстанского товара;
- определить внутренний объем потребления и спроса, так как такой товар не ввозится и не имеет хождения на нашем рынке;
- рассчитать объемы потребления внутреннего рынка конечного продукта, так как они должны быть определены в процентном соотношении (5-10 %) от общего потребления синтетических полимеров. Только тогда можно вести расчеты, исходя из общего объема потребления синтетических полимеров. Скажем, 10 % законодательно обязываемых к использованию биополимеров, составляют 2000 т общего объема 20000 т синтетических полимеров, используемых в стране. К сожалению, в республике нет статистических данных по объемам ввозимых полимеров, как и нет данных по колоссальным экологическим нагрузкам ими на природную среду. Отсюда и отсутствие данных по срокам окупаемости инновационного проекта.

В Казахстане отсутствует не только промышленное, но и опытное производство основного употребляемого сырья, как крахмал, молочная кислота и целлюлоза, столь необходимые для начала производства биоразрушаемых или биоразлагаемых полимеров.

Сегодня мы можем гарантированно говорить только о том, что положительное сальдо будем иметь от низкой стоимости рабочей силы в нашей стране в сравнении с европейскими государствами.

Мы будем иметь положительные моменты от логистических расчетов. К примеру, если товар нацелен на рынок Западной Европы, то производство должно быть размещено в Западном Казахстане, а не в восточной части страны. В результате мы оставляем вне платежей как минимум 2500 тыс. км по своей территории. Если продукция ориентирована на масштабный, но непрехотливый рынок КНР, то производство надо размещать ближе к восточной границе страны.

В случае ориентации на внутренний рынок производство необходимо располагать недалеко от основных рынков потребления с его про-

изводственными и потребительскими аппетитами, т. е. вблизи крупных мегаполисов, как Алматы, Астана и т.д.

Экспортные возможности предполагаемой биополимерной продукции будут напрямую зависеть от законодательства - какие таможенные льготы и преференции предусмотрены в стратегии завоевания внешнего рынка этой продукцией. На сегодня безусловным и потенциальным потребителем "предполагаемой продукции" остается Китай. Это потребительский рынок с неустановленными потенциальными границами "емкости", рынок уже ориентированный на экологическую составляющую развития промышленности. Этому дали толчок проходящие в этой стране Олимпийские игры с дальнейшей пролонгацией этих принципов, принципов экологизации.

Другой континент, европейский, как потребитель "предполагаемой продукции", более сложен с его часто меняющимися и жесткими стандартами законодательства. Он транзитен для нашей продукции, причем не через одну границу. Он очень конкурентен с его многочисленными и высокопродвинутыми как в технологическом плане, так и в исследованиях и производстве биополимерной продукции компаниями, которые часто приводятся в данном исследовании.

Следующий потенциальный рынок - это страны Юго-Восточной Азии и Японии. Последняя страна отпадает без всяких намеков даже на далекое перспективное сотрудничество. Причина в идеологии размещения производства, а идеология у этой страны одна - производство размещать за пределами своей страны. Там, где менее жесткие экологические требования, там, где дешевле рабочая сила и т.д.

Другие страны ЮВА непривлекательны транзитно, мы не конкурентоспособны с ними по дешевизне рабочей силы, а главное, что там размещаются производства западных компаний по производству биополимеров.

Мы будем иметь повышенный индекс потребления, когда будем знать, на сколько технологически инновационное оборудование используется в производстве, которое будет производить высококонкурентную продукцию. Только качественная и отвечающая мировым стандартам продукция может определить свою цену.

Мы не можем говорить о стоимости предполагаемого продукта,

ибо не знаем, какие преференции и льготы будут законодательно предусмотрены производителю и потребителю.

Следующий момент - это отсутствие производства в республике синтетических полимеров, т. е. полипропилена (ПП) и полиэтилена (ПЭТ), что является огромным минусом для производства биоразрушаемых полимеров.

Пока даже в Европе с ее жестким законодательством в отношении экологии экономически невыгодно использовать биополимеры в производстве пластиковой тары и упаковки. Очень дорогим получается исходное сырье. Не отработана еще технология его крупнотоннажного производства, нет машиностроительного сектора, который производил бы оборудование для его синтеза, что влечет удорожание всех звеньев цепочки производства. В такой ситуации не существует нормативной базы, заставляющей производителя заняться использованием биополимеров.

К примеру: только в России годовая потребность в материале для изготовления той же пластиковой бутылки составляет 400-500 тыс. т. Себестоимость используемых в производстве упаковки и тары 1 кг синтетических полимеров - \$2-3, а минимальная себестоимость, по известным данным, 1 т разработанных биополимеров - \$16 тыс., т. е. себестоимость 1 кг - \$16. При таких ценах перспективы применения подобных материалов в производстве тары и упаковки нулевые.

В США это происходит за счет дотаций сельскому хозяйству. Европейские производители рассчитывали, на ужесточение экологического законодательства, но сейчас активно развивается вторичная переработка синтетических полимеров, так что этот интерес сошел на нет.

Производство и использование биополимеров может стать экономически обоснованным только в случае, если стоимость барреля нефти будет стабильно держаться на уровне \$ 100-120, что повлечет резкое подорожание продуктов нефтепереработки, в том числе и синтетических полимеров!

Экономическая выгода производства заключается еще и в стоимости товара: какой будет стоимость казахстанского крахмала, молочной кислоты или целлюлозы? Какими будут оборудование и технологии, используемые в производстве, какова дотация и размеры государственной поддержки? Но в любом случае, если мы ждем начала

производства казахстанского полипропилена и полиэтилена, их стоимость не должна превышать: ПП- 200 тенге/кг и ПЭ - 120 тенге/кг. Стоимость нашего крахмала должна быть в пределах 30-40 цент/кг, молочная кислота - 30-40 цент/кг и целлюлоза - 300 дол./т.

Такая цена вписывается не только в рентабельность производства, но и даст ценовое преимущество перед производителями, использующими синтетические полимеры. Но и это не все, данная цена при отмене 10 % экологического налога хорошо вписывается в производственный процесс для получения композитного биоразрушаемого пластика.

Тогда можно обоснованно говорить о необходимости внедрения производства и использования биополимерной продукции. Но если государство законодательно освобождает производителей полимерной продукции от экологических и других обязательных платежей, но еще более предусмотрительно предполагает преференции, то это гарантированное рентабельное производство.

К примеру, стоимость молочной кислоты российской - 1,3 дол/кг (40 %) и 1,8 дол/кг (80 %); крахмал картофельный белорусский - 0,40-0,48 евро/кг, российский - 0,50-0,58 евро/кг, целлюлоза 450 дол/т. Прибавьте к этим ценам расходы на транспорт, таможенные, НДС и прочее. У нас получится золотой биополимер со среднеевропейскими ценами, без перспектив использования на внутреннем рынке, не говоря уж об экспорте.

Вот по какой причине (см. выше) нами приведены примерно допустимые цены на предполагаемое казахстанское сырье! Только такие условия позволят нам безболезненное внедрение биополимеров на внутреннем рынке, и завоевать внешние.

#### **8.4. ЛОГИСТИКА И МАРКЕТИНГ**

**Л**огистическая функция упаковки состоит в защите продукции от повреждений, порчи или утраты, обеспечении возможности формировать из нее унифицированные единицы потребления и транспортно-складские единицы, облегчая их идентификацию, распределение, учет в процессах хранения, транспортировки, сортировки и продажи.

Логистический подход к потребительской упаковке касается не только оптимизации ее собственной массы и размеров, но также географии выполнения фасовочно-упаковочных процессов, а именно их

максимального приближения к местам потребления упакованной продукции. К примеру, известно, что половина массы чая в фильтр-пакетиках приходится на его упаковку. В результате предприятия-импортеры чая, оплачивая таможенную пошлину, по сути вынуждены нести двойные расходы.

Те малочисленные компании республики, занимающиеся производством и реализацией одноразовой пластиковой посуды и другой продукцией, в силу сложившихся парадоксальных причин ввозят сырье для производства из России и Китая. Какой путь проходит их готовая продукция, прежде чем поступить потребителям? Путь достаточно сложный как в плане логистики, так и в плане маркетинга.

Самое главное - это сырье для производства, а именно гранулы ПП и ПЭ. В отсутствие отечественного сырья логистическая цепь длиннее и требует больших затрат, а именно:

- Оформление договора на поставку сырья из-за границы.
- Оформление таможенных деклараций.
- Таможенная очистка товара.
- Оплата всех таможенных, налоговых и др. пошлин.
- Оплата транспортных расходов.

Это расходы только по доставке сырья на место производства, которые приходятся на цену единицы произведенного товара.

Другой вопрос - расположение производства. Здесь необходимо учитывать, на какой рынок рассчитана продукция - внутренний или внешний. Если на внешний рынок, то имеет смысл при нашей обширной территории привязка не только к сырьевым ресурсам, но и близость границ, если на внутренний рынок, то самые крупные потребители - это мегаполисы республики - Алматы, Астана, Шымкент и т. д.

## 9. НАИБОЛЕЕ ПРИЕМЛЕМЫЕ МОДЕЛИ ПРОИЗВОДСТВА БИОПОЛИМЕРОВ В КАЗАХСТАНЕ

---

**Б**иополимеры могут производиться по различным технологиям: как из сырья на основе животного или растительного материала (возобновляемые ресурсы), так и на основе нефтехимических продуктов. Биополимеры растительного происхождения уже появились на мировом рынке.

Примером перерабатываемого полимера могут служить полиэстеры - полимолочная кислота и полигидроксиалканы. Даже отходы пищевой промышленности могут найти применение в биоразлагаемой упаковке: например очистки от картофеля, которые стали основой биопакетов марки Solanyl. Важно помнить, что биоразлагаемыми называются не те материалы, которые получены из натурального сырья, а те, которые имеют соответствующее химическое строение. Бензин, например, может быть основанием для полимерных изделий, подлежащих биологическому разложению.

Проведенный несколько лет назад анализ рынка растительного сырья показал, что для достижения планируемых объемов производства биопластиков в количестве 5 млн. т для всех стран ЕС необходимо увеличить площадь обрабатываемых земель до 2,5 млн га. При этом прогнозируется, что 6-10 % мирового потребления кукурузы "съест" рынок изготовителей биополимера PLA.

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. В конечном итоге биополимеры разлагаются на компоненты, участвующие в природном цикле, т.е. 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 результате освоения опытного производства будет сформирована научная основа, а значит, исходные данные для создания новой промышленной биотехнологии получения полимеров нового поколения, имеющих высокий рыночный потенциал, за счет неисчерпаемой и доступной возобновляемой сырьевой базы Казахстана. Это позволит в будущем помимо специальных применений в медицине, радиоэлектронике и др. осуществить замену традиционных неразрушаемых полиолефинов полимерами нового поколения, включающимися в глобальные биосферные циклы.

Новые технологии обеспечат получение экологически чистых полимерных материалов, разрушаемых в природной среде до конечных продуктов (воды и диоксида углерода), в качестве замены аккумулируемых в среде неразрушаемых полиолефинов (полипропилена, полиэтилена), получаемых в экологически тяжелых процессах из нефти.

Необходимость опытного производства - это первый шаг от простого к сложному, это исследование местных казахстанских ресурсов на их пригодность к той или иной технологии. Только начало первого опытного производства и внедрения казахстанского биополимерного продукта, конкурентоспособность, известность и широкое внедрение. А как известно, только конкуренция, реклама и маркетинг являются движущими силами всего нового.

***Производство смесевых композиций.*** Это модель частичного перевода промышленной продукции из синтетического полимерного производства на смесевую биополимерную композиция. Необходимо наладить промышленное производство природного полимера или биополимера на основе крахмала, производных целлюлозы, полигидроксисалканаоаты, сои, дробины. Крахмал производится из кукурузы, картофеля, пшеницы, ячменя. Целлюлоза - продукт растительного происхождения - зарегистрирован в качестве пищевой добавки. Соя и дробина в объяснении не нуждаются.

Как известно, сотни казахстанских компаний сейчас не завозят в страну готовую полимерную продукцию широкого и ежедневного спроса

(одноразовые пищевые пластиковые упаковки и стаканчики, вилки, ложки и т.д.), а идут по более рентабельному пути. Импортируются гранулы полиэтилена, полипропилена и других синтетических полимеров, а из них на зарубежном оборудовании выдувают, выдавливают и т.д. необходимую продукцию, которая пользуется большим спросом в супермаркетах, пивных барах, летних кафе и ресторанах, а также у производителей масло-жировой продукции, производителей майонеза и т.д. Ни один из вышеприводимых видов продукции не имеет никакого отношения к категории биоразлагаемых или биоразрушаемых полимеров.

Предлагаемая нами модель проста до банальности - природный полимер смешивается в экструдере с классически используемым синтетическим полимером. Компании, занимающиеся производством вышеприведенной продукцией, продолжают выпускать ту же номенклатуру и то же количество, ранее выпускаемой продукции, но с экологической идеологией. Их продукция уже не из синтетических полимеров, они не разлагаются 50 и более лет. По крайней мере в течение нескольких месяцев мусор из этой продукции разрушается и не лежит горой, не плавает в водоемах, не засоряет городские канавы и т. д.

А. Композит на основе крахмала и поливинилацетата.

Б. Композит на основе крахмала, древесной пыли и связующего компонента.

В. Композит на основе крахмала, целлюлозы и связующего компонента.

Г. Композит на основе 43 % крахмала, 50 % синтетического материала и остальное другие компоненты.

Д. Биополимер из отходов производства крахмала для литьевого формования (технология компании Solanyl).

***Производство строительных биопластических материалов из сельскохозяйственных отходов.*** Данная модель подразумевает производство биопластиковых профилей, подоконников и др. для внутреннего использования с применением стеблей риса, пшеницы и других зерновых экструдированных по технологии "жидкое дерево". Здесь необходимо технологическое оборудование для превращения в "пыльную" консистенцию сухие стебли, смешивание с крахмалом и добавление связующего компонента. По грубым подсчетам, в стране остается не один десяток миллионов тонн стеблей, которые по-

просту сжигаются. Следовательно, необходимо наладить производство своего крахмала и связующего компонента.

Стоимость калибратора и устройства водяного охлаждения часто соизмерима со стоимостью экструдера. Затраты на сырье составят не более 50 тенге/кг для порошкообразного сырья и около 100 тенге/кг, - для гранулированного. Таким образом, можно оценить экономическую привлекательность подобного проекта, либо сравнить с затратами на запуск/производство ПВХ профилей. В Австрии, Германии и Италии на сегодняшний день уже работают 5 фирм, производящих.

Рынок профилей, экструдированных по технологии "жидкое дерево", существует пока только в Америке. Общая мощность производства в 1999 г. составила 150 000 т. В 2009 г. ожидается увеличение объема производства в 2 раза. В Европе рынок пока никем не занят, за исключением нескольких "демонстрационных" производств. По-видимому, самый перспективный рынок экологически чистого материала сформируется в Японии, где все чаще возникают сомнения по поводу безопасности применения ПВХ и других пластиков в жилищном строительстве. Хочется надеяться, что и в России в течение нескольких лет запустят подобные линии и, может быть, разработают еще более совершенные технологии производства экологически безопасных материалов. Пока же те предприятия, которые собираются заниматься производством таких наполнителей или переработкой порошкообразных составов, должны учесть токсическое и аллергенное воздействие некоторых растений на организм человека, а также повышенную пожаро- и взрывоопасность подобных цехов.

Бактериальная ферментация, которая используется для производства РНА и вариантов РНВ и РНВУ (полигидроксibuтират и полигидроксibuтират валератный сополимер), в настоящее время разрабатывается по крайней мере дюжиной компаний по всему миру. Например, компания Metabolix представила генетически модифицированные бактерии, которые более эффективны при производстве пластмасс. Многие другие производители используют природные бактерии и немодифицированные исходные материалы.

## 9.1. ПРОИЗВОДСТВО БИОРАЗЛАГАЕМЫХ АДГЕЗИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Б**иоразлагаемые полимеры на основе возобновляемых ресурсов также рассматриваются в качестве низкозатратной альтернативы сырьевым материалам на нефтехимической основе. В отраслях, разрабатывающих эти материалы, будет продолжаться рост и когда цены на сырую нефть будут повышаться, и когда ископаемое топливо будет становиться все менее доступным. Полимеры на биологической основе применяются в производстве смол, покрытий и адгезивных материалов.

Соевые адгезивы можно использовать для изготовления полувлагостойкой фанеры и для нанесения покрытия на некоторые виды бумаги.

Разработка биоразлагаемых адгезивных материалов осуществляется одновременно с разработкой разлагаемых пластмассовых продуктов. Для того чтобы готовый продукт был полностью биологически разлагаемым, все его компоненты должны быть способны подвергаться биологическому разложению. Существует множество потенциально биоразлагаемых продуктов, включая следующие:

- Упаковочные материалы (мешки для мусора, амортизационные сыпучие пенопласты, контейнеры для пищевых продуктов).
- Потребительские товары (картонки для яиц, ручки бритв, игрушки, соломинки, хозяйственные принадлежности).
- Промышленные продукты (банки высевающего аппарата, мешки для компостирования, рыболовные сети и пленка для мульчирования);
- Продукция для медицины (системы доставки лекарственных препаратов, шовный материал, повязки, ортопедические имплантаты).
- Покрытия (барьерные покрытия для бумаги и пластмассовой пленки с низкой проницаемостью водяных паров).
- Гигиенические продукты (смываемые санитарные продукты, подложки для подгузников).

Многие полимеры, разработанные специально для этих продуктов, могут также стать основными полимерами, которые можно использовать для создания биоразлагаемых адгезивных систем. В данном случае мы определяем следующие основные вопросы для характеристики биоразлагаемых адгезивных материалов:

➤ Потенциал рынка и возможности роста для биоразлагаемых полимеров.

➤ Различные типы и состав биоразлагаемых полимеров, которые могут быть подходящими для адгезивных рецептур.

➤ Последние тенденции рыночной активности в этой области.

Крахмал представляет собой чистый натуральный биополимер, который содержится в корнях, семенах и стеблях таких растений, как кукуруза, пшеница и картофель. Он пригоден для химического преобразования в термопластический материал для различного применения. Крахмал способен подвергаться полному биологическому разложению и основывается на возобновляемых материалах. Таким образом, использование крахмала в составе товарных адгезивных компаундов и пластмассовых материалов позволит свести к минимуму ущерб, наносимый окружающей среде.

Крахмал разлагается за счет расщепления молекул, которое происходит из-за энзимного воздействия на гликозидные связи между группами сахаров. Содержание крахмала в таких продуктах существенно различается. Для того чтобы получать существенное расщепление материала, необходимо, содержание крахмала, превышающих 60 %. При этом у большинства биоразлагаемых полимеров на основе крахмала содержание крахмала составляет 10-90+%. По мере того, как содержание крахмала растёт, полимер становится все более способным подвергаться биологическому разложению. При низком содержании крахмала частицы крахмала действуют как слабые связи в полимерной матрице, и обеспечивают площадки для биологической атаки.

Крахмал могут использовать как исходное биоразлагаемое адгезивное вещество. Он играет существенную роль в промышленном производстве, особенно, в упаковочной отрасли. Адгезивные вещества на основе крахмала в основном используются для производства скрепляющих бумажных продуктов и прочих пористых подложек. Большая часть гофрированного коробочного картона для изготовления коробок легко скрепляется с помощью адгезивных материалов на основе крахмала. Адгезивные вещества на основе крахмала, изготовленные из картофельного и прочих видов крахмала, как правило, используются для скрепления бумажных продуктов и прочих пористых подложек.

У адгезивных материалов на основе крахмала имеется множество преимуществ. Они очень доступны, недороги и легко наносятся с

помощью водной дисперсии. Считается, что это самый дешевый класс адгезивных веществ для бумажной упаковки. Рецептуры адгезивов на крахмальной основе можно наносить в горячем и в холодном виде. Адгезивные материалы, как правило, поставляются конечному потребителю в виде порошка и смешиваются с водой перед употреблением для формирования относительно густой пасты. Крахмал и декстрин отверждаются, утрачивая влагу; поскольку эти адгезивные вещества отверждаются для создания термоотверждающейся структуры, у них прекрасная теплостойкость. Еще одним преимуществом является их очень низкая скорость отверждения, что оставляет достаточно времени для сборки. К числу недостатков относятся плохая влагостойкость и образование плесени.

Хотя адгезивные вещества на основе крахмала уже используются на протяжении нескольких десятилетий, существует несколько важных причин, по которым эти природные адгезивы не будут полностью заменены синтетическими продуктами. Следующие преимущества продолжают обеспечивать им возможность использования в определенных нишах рынка:

- Высокая доступность и относительно низкие затраты.
- Стабильное качество.
- Хорошая адгезия к целлюлозе и многим пористым подложкам.
- Нерастворимость в маслах и жирах.
- Отсутствие токсичности и способность поддаваться биологическому разложению.
- Теплостойкость.

Для того чтобы добиться соответствия требованиям различных современных применений, полимеры на основе крахмала можно смешивать с биоразлагаемыми полимерами с более высокими эксплуатационными характеристиками, такими, как алифатические полиэферы и поливиниловые спирты. Добавление крахмала к полимеру уменьшает объем необходимого синтетического материала, снижая тем самым общие затраты на материал. В число различных биоразлагаемых полимеров на основе крахмала входят:

- термопластический крахмал, смеси крахмала с синтетическими алифатическими полимерами;
- смеси крахмала-полибутилен сукцината (PBS)/полибутилен сукцинат адипата полиэфера (PBSA);

– смеси крахмала-этилен винилового спирта (EVOH) или поливинилового спирта (PVOH). Поливиниловый спирт (PVOH) смешивается с крахмалом для получения легкобиоразлагаемых полимеров. PVOH хорошо растворяется в воде, поэтому смеси крахмала и PVOH разлагаются с помощью гидролиза и биологического разложения молекул сахара.

Поскольку крахмал способен полностью подвергаться биологическому разложению и легко возобновляется, он будет продолжать и далее оставаться важным фактором в отрасли по производству биополимеров.

Полисахариды в живых организмах выполняют энергетические и защитные функции, участвуя в обменных процессах клетки. ПГК обладают уникальными свойствами белков, что позволяет использовать их в качестве экологически безопасного материала в косметических композициях. Принимая во внимание полифункциональность и позитивную биологическую активность ПГК и полисахаридов, пленки на их основе можно рассматривать как матрицу для иммобилизации биологически активных веществ с целью получения материалов с лечебным и косметическим эффектом.

Ввиду того, что композиции на основе белков и полисахаридов исследованы в меньшей степени, чем смеси синтетических полимеров, изучение закономерностей сорбции и десорбции биологически активных веществ из пленочных материалов представляется актуальной задачей.

Самый надежный и перспективный как для внутреннего рынка, так и в особенности экспортного потенциала предполагаемой продукции - это поиск иностранного партнера и создание совместного предприятия (СП), для производства биополимеров. Казахстанская сторона обеспечивает сырьем, иностранный партнер - технологией и отвечает за качество, маркетинг и т.д.

Только привлечение иностранного партнера, позволит решить не только реализацию планов на ближайшие 2-3 года, но и перспективы дальнейшего развития биополимерной отрасли, с переходом на производство более сложной и наукоемкой продукции. Биополимерная отрасль - это не только производство упаковочной и одноразовой посуды, границы их велики и расширяются с каждым годом.

**Составляющие конкурентоспособности предполагаемого казахстанского биополимерного продукта.** Биополимерная индустрия с достижениями в области биodeградируемости и биосовместимости открывают широкие перспективы для применения в упаковочной индустрии. В случае реализации национальной программы "Биополимер" (если такая будет создана), она должна базироваться на государственной поддержке, политике и финансировании. Только государственная поддержка и дотации, вкупе с дешевой сырьевой базой и рабочей силой, в отличие от среднеевропейских и мировых расценок оплаты труда, делают конкурентоспособной нашу биополимерную продукцию. основополагающими факторами конкурентоспособности предполагаемой казахстанской биополимерной продукции являются:

- а) для продукции, ориентированной на внешний рынок:
  - дешевая рабочая сила;
  - дешевая электроэнергия;
  - дешевая сырьевая база (имеет место по существу совершенно не используемая категория сырья, как конопля, стебли зерновых и другая биомасса, сумасшедший потенциал дикорастущих, не используемых и не исследованных видов растительных ресурсов);
  - дешевая транспортная составляющая;
- б) для продукции, ориентированной на внутренний рынок:
  - отсутствие конкурентной среды (до сегодняшнего дня никто не интересовался вопросами производства биополимеров).

Основное в этом вопросе - это законодательная составляющая, именно дотации и преференции в состоянии подвигнуть наш малый и средний бизнес на занятие столь благородным и прибыльным делом.



## 10. КРАХМАЛ И ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ

---

**К**рахмал - это полисахарид, накапливаемый в процессе жизнедеятельности растений в их клубнях, семенах, стеблях и листьях. Основными источниками для промышленного получения крахмала являются картофель, пшеница, кукуруза. Крахмал состоит из двух полимерных компонентов - амилозы и амилопектина, цепи которых построены из остатков  $\alpha$ -D-глюкопиранозы, но структурно и функционально различаются. Содержание амилозы в нативном крахмале обычно колеблется от 20 до 30 мас.%, большую часть крахмала (до 70 %) составляет амилопектин. В то же время в высокоамилозном крахмале содержание амилозы может достигать 50-70 мас.%.

Амилоза - это линейный полимер, состоящий из  $\alpha$  - (1,4)-D-глюкопиранозидных звеньев со средней молекулярной массой  $\sim 102$ - $103$  кг·моль<sup>-1</sup>. Свернутые в спирали цепи молекул амилозы в клеточном крахмале комплексно связаны с липидами. Амилопектин состоит из  $\alpha$  - (1,4)- и  $\alpha$  - (1,6)-связанных глюкозидных остатков. Связи  $\alpha$  - (1,4) образуют линейные вытянутые цепи, которые содержат множество более коротких разветвлений через связи  $\alpha$  - (1,6).

Молекулярная масса амилопектина приближается к 105 кг·моль<sup>-1</sup>. Разветвления в его молекуле могут состоять в среднем из двадцати глюкозных остатков. Молекулы амилопектина также свернуты в спираль, причем короткие цепи боковых разветвлений формируют двойные спирали.

Пространственная структура амилопектина до сих пор не полностью понятна. Предложены некоторые модели, в которых сделаны попытки связать характер разветвлений в цепях амилопектина с его способностью образовывать регулярные кристаллические области. Одним из примеров такой модели является схема Робина-Мерсье, в которой учтено наличие аморфных участков, образованных разветвлениями цепей, и кристаллических областей, построенных из линейных, параллельно уложенных фрагментов молекул амилопектина. Степень кристаллическости природного крахмала зависит от его происхождения и составляет 15-45 %.

При исследовании методом широкоугольного рентгеновского рассеяния было показано, что кристаллические структуры крахмала, вы-

деленного из различных частей растения, существенно различаются. Обнаружены 3 полиморфных модификации этого полисахарида. Крахмал зерен злаков образует так называемую А-структуру, клубневой крахмал - В-структуру, а крахмал, выделенный из корней и стеблей растений, - С-структуру, которая является комбинацией А- и В-структур. Кристаллические структуры А- и В-типов принадлежат амилозной части крахмала и состоят из параллельно скрученных правых двойных спиралей, упакованных антипараллельно. Каждый виток спирали содержит 6 остатков  $\alpha$ -D-глюкозы, конформации двойной спирали амилозы в А- и В-структурах. Однако А-структуре присуща элементарная ячейка орторомбического типа с параметрами  $a=1.190$  нм,  $b=1.770$  нм,  $c=1.052$  нм. В то время как В-структура характеризуется гексагональной элементарной ячейкой с параметрами  $a = b = 1.85$  нм,  $c = 1.04$  нм. Кроме того, комплексы амилозы с липидами в природном крахмале образуют структуры V-типа. Количественное определение доли кристаллических структур А- и В-типа в образцах крахмала разного происхождения проведено в работе. Рассчитанное содержание структур А- и В-типа в них оказалось равным 56 и 44 % соответственно. Наличие этих структур подтверждено также методом ИК-спектроскопии.

В структуре крахмала велика доля аморфных областей. Однако температура стеклования ( $T_c$ ) сухого крахмала не может быть измерена, так как она лежит выше температуры термического разложения полимера. Для ее оценки используют пластифицирующее действие воды на крахмал, которая проникает в аморфные части его структуры, снижая  $T_c$ . Концентрационная зависимость  $T_c$  системы «крахмал - вода» может быть описана уравнением

$$T_c = 244.9 - 1565 \omega + 2640 \omega^2,$$

где  $\omega$  - весовая доля воды в набухшем крахмале. При экстраполяции данных по  $T_c$  образцов крахмала, в разной степени пластифицированных водой, получены значения  $T_c$  от 230 до 250 °С.

В растениях крахмал присутствует в виде гранул, диаметр которых колеблется от 2 до 100 мкм. Структура этих надмолекулярных образований сложна и пока до конца не выяснена. Известно, что гранулы крахмала состоят из кристаллических и аморфных областей. Аморфная часть гранул образует непрерывную фазу и включает кристалли-

ческие образования крахмала типа ламелей. Анализ микроскопических данных по изучению надмолекулярной структуры крахмала, проведенный в работе, показал, что входящие в гранулы ламели образованы преимущественно амилопектином. Их размер зависит от природного источника крахмала и места нахождения в грануле и составляет 20-500 нм.

Крахмал, выделенный из различных природных источников, различается по отношению к действию различных деструктирующих факторов, таких как температура или ферментативный гидролиз. В работе изучен термолиз гранул крахмала, выделенного из картофеля, пшеницы, овса, риса, кукурузы и тапиоки, при фиксированных температурах от 170 до 325 °С. Оказалось, что кукурузный крахмал наиболее устойчив к нагреванию, а крахмал, выделенный из зерен овса, наименее термостабилен. Это различие может быть связано с разной молекулярной массой и с разным соотношением линейной и разветвленной составляющих у крахмалов, отличающихся биологическим происхождением.

### **10.1. ВЛИЯНИЕ ВОДЫ И ПЛАСТИФИКАТОРОВ НА СВОЙСТВА КРАХМАЛА**

**К**рахмал - типичный гидрофильный полимер; он может содержать до 30-40 мас.% связанной воды. Известно, что структуры крахмала А- и В-типов по-разному связываются с водой. Вода в комплексе В-типа подвижна и легко входит и выходит из него. Гидратная вода в кристаллите А-типа, образующая слоистую структуру, прочно связана с окружающими ее двойными спиралями амилозы. Поэтому А-структура менее чувствительна к влажности окружающей среды, чем структура В-типа.

Исследование воздействия воды на крахмал позволяет получить дополнительную информацию о структуре этого полимера. Растворение крахмала в воде является сложным процессом, на который влияет прежде всего температура. В насыщенных парах воды при комнатной температуре набухание крахмала приводит к образованию геля, в котором сохраняются преимущественные контакты полимер - полимер. Полного растворения крахмала при этом не происходит, о чем свидетельствует вид изотермы сорбции паров воды, характерный для систем с ограниченным набуханием полимера. Однако при увеличении

количества сорбированной воды возрастает подвижность молекул крахмала и линейная составляющая полимера - амилоза образует с водой истинный раствор. При этом формируется двухфазная система набухший «гель - раствор».

Методом сканирующей калориметрии и сорбции обнаружено сильное энергетическое взаимодействие с водой некоторых образцов амилозного крахмала, имеющего кристаллическую структуру В-типа, с длиной цепи 12-55 звеньев. Однако при комнатной температуре энергии взаимодействия компонентов оказывается недостаточно для компенсации энтропийного вклада, имеющего противоположный знак. Поэтому полного разрушения контактов «полимер - полимер» перехода крахмала в раствор в этих условиях не происходит. Вода при комнатной температуре является плохим растворителем для амилозного крахмала.

Растворимость крахмала растет при повышении температуры. В работе исследовано набухание в воде дисперсии (2.6 мас.%) крахмалов кукурузы и гороха методом лазерной дифракции. Обнаружено, что после нагревания выше температуры желатинизации существенно изменяются как размер гранул крахмала, так и их распределение по размерам. Максимальное увеличение диаметра гранул крахмала - в ~3,5 раза. На примере крахмала, выделенного из риса, картофеля и пшеницы, методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), дилатометрии, реологии и поляризационной микроскопии изучено поведение системы «крахмал - вода» в широком диапазоне температур. В избытке воды при температурах от 35 до 55 °С размер гранул крахмала увеличивается слабо, затем при 65 °С он возрастает резко (на 55 %), достигая максимума при 75 °С. Выше этой температуры гранулы разрушаются, что сопровождается исчезновением кристаллическости. Термостатирование при указанных температурах приводит к росту вязкости системы вплоть до желатинизации. При более высокой температуре наблюдается отделение амилозы от амилопектина в результате частичного распада узлов физической сетки, затем наступает растворение крахмала. Охлаждение водного раствора крахмала вновь приводит к образованию геля, который состоит из набухших гранул, содержащих в основном амилопектин. Амилозная составляющая крахмала сосредоточена преимущественно в межгранульном пространстве.

Растворение рисового крахмала, исследованное методом ДСК, авторы работы рассматривают как фазовый переход, поскольку на

термограмме наблюдается пик теплопоглощения при 75 °С, соответствующий процессу перехода геля в раствор. Методом ДСК обнаружили, что в пшеничном крахмале при изменении содержания воды от 2,8 до 90 мас. % и нагревании существует несколько структурных переходов, связанных с плавлением кристаллитов амилопектина, его комплекса с липидами и плавлением амилозы в набухших образцах.

От происхождения крахмала зависят содержание амилозы и амилопектина, их молекулярные массы и доля липидов в структуре. Эти факторы влияют на взаимодействие крахмала с водой. Исследована способность образовывать гели для крахмала, выделенного из зерен твердой и мягкой кукурузы, твердой пшеницы, картофеля, полученных в разных географических зонах, а также из риса и зеленых злаков. Показано, что крахмал из зерен злаков, содержащий меньше амилозы, чем картофельный крахмал, характеризуется более низкими значениями температуры и энтальпии желатинизации. Напротив, крахмал зеленых злаков, содержащий больше амилозы (до 30 мас. %) высокой молекулярной массы (до  $4,5 \cdot 10^3$  кг · моль<sup>-1</sup>) и высокоразветвленный амилопектин, имеет более высокие значения этих параметров.

При исследовании структуры и гелеобразования в специально выделенных из восковой кукурузы образцах амилопектина с Mw от  $0,2 \cdot 10^3$  до  $1 \cdot 10^3$  кг · моль<sup>-1</sup> обнаружено, что гели, выдержанные при постоянной температуре (4 °С), являются типичными термообратимыми гелями, образованными за счет узлов физической сетки. При хранении такого геля степень кристалличности увеличивается, о чем свидетельствуют результаты широкоугольного рентгеновского рассеяния. На это указывает увеличение площади эндотермического пика на кривых ДСК, обусловленное ростом значений энтальпии плавления кристаллитов крахмала. Очевидно, вода, играющая роль пластификатора, увеличивает подвижность структур крахмала, что так же, как и в случае синтетических полимеров, приводит к повышению степени кристалличности. Показано, что на совершенство структуры кристаллитов амилопектина влияют условия кристаллизации гелей.

Исследовано взаимодействие с водой образцов крахмала, различающихся содержанием амилозы. Поведение кукурузного крахмала, содержащего 28 мас. % амилозы, при набухании и последующей желатинизации существенно отличается от поведения крахмала, в котором содержание амилозы достигает 50-70 мас. % при равных молеку-

лярных массах полимеров. При этом различаются концентрации начала гелеобразования, энтальпии желатинизации, скорости синерезиса гелей.

Влияние молекулярной массы амилозного крахмала на его растворимость исследовано. При изменении молекулярной массы от 2 до 10 кг·моль<sup>-1</sup> для систем с одинаковой степенью набухания (0,8), температура растворения крахмала повышается с 57 до 119 °С. Экстраполированная на бесконечно большую молекулярную массу температура растворения оказалась равной 147 °С.

Установлено, что при смешении с водой пшеничного или картофельного крахмалов образование гомогенных смесей облегчается при механическом воздействии на систему, например при экструзионном перемешивании компонентов. Показано, что существует предел мощности двигателя смесителя двухшнекового экструдера (120-150 кВт·ч<sup>-1</sup>), ниже которого система вообще не переходит в текучее состояние. Эта предельная величина зависит от вязкости смеси, которая пропорциональна молекулярным массам амилозы и амилопектина.

Пластификация крахмала водой при одновременном воздействии на него температуры и механических напряжений позволяет значительно изменить физические и механические свойства системы «крахмал-вода». Причина таких изменений заключается в необратимом разрушении гранул крахмала, причем механическое воздействие является главным фактором необратимости процесса. Переработка пластифицированного крахмала на стандартном технологическом оборудовании формования пластмасс (экструдеры, литьевые машины и др.) позволяет получать из него материалы с различными физическими свойствами.

Пластифицирующее действие на крахмал оказывают также глицерин и олигомерные полигликоли. Эти пластификаторы обычно используют в сочетании с водой. Изучены термопластичные свойства материалов, полученных экструзией картофельного крахмала, смешанного с водой и глицерином. Исследованы два материала: на основе нативного крахмала с молекулярной массой 37000 кг·моль<sup>-1</sup> и крахмала с молекулярной массой 1900 кг·моль<sup>-1</sup>, полученного путем частичного кислотного гидролиза. Образцы, содержащие менее 9 мас.% воды, были стеклообразными и имели модуль упругости от 400 до 1000 МПа. При содержании воды 9-15 мас.% материалы становились эластичны-

ми, а при увеличении количества воды > 15 мас.% они становились мягкими, непрочными. Различия в термопластичных свойствах этих материалов обусловлены содержанием воды, а не различием молекулярных масс крахмала. Термомеханический анализ материалов показал, что  $T_c$  экструдированных образцов существенно понижается с увеличением содержания воды (табл. 10.1). Авторы работ полагают, что свойства термопластичного материала на основе крахмала определяются образованием сложной сетки из линейных цепей амилозы и разветвленных молекул амилопектина, в которой важную роль играют водородные связи. Более низкая энергия разрыва, обнаруженная для эластичного материала, полученного из крахмала с низкой молекулярной массой, обусловлена как меньшей длиной цепи амилозы, так и более низкой молекулярной массой и разветвленностью молекул амилопектина.

Методами ДСК и динамического термомеханического анализа в работе изучено влияние содержания глицерина (в диапазоне 14-39 мас.%) и воды (в пределах 1-28 мас.%) на фазовое поведение крахмала из ячменя. При низком содержании воды и глицерина в крахмале образцы представляют собой гомогенные однофазные системы. Авторы полагают, что сильное взаимодействие крахмала с глицерином в образцах, содержащих менее 20 % воды, затрудняет кристаллизацию амилопектина, система остается аморфной и однофазной. Повышение содержания пластификаторов приводит к разделению смеси на обогащенную и обедненную крахмалом фазы, которые проявляются в виде пиков механических потерь, соответствующих  $T_c$  отдельных фаз.

Применение в качестве пластификаторов одновременно воды и глицерина позволяет получать гибкие термопласты крахмала путем компрессионного прессования и экструзии. Материалы, полученные из кукурузного, картофельного и пшеничного крахмалов, содержащие постоянное по отношению к крахмалу количество глицерина (1:0.3) и от 8 до 25 мас.% воды были эластичными, т.е. имели  $T_c < 20$  °С. При исследовании механических свойств таких материалов была обнаружена зависимость модуля эластичности и разрывного напряжения образцов  $\sigma_p$  не только от содержания пластификаторов, но и от природы крахмала. По мнению авторов работы, причина различия механических свойств может быть обусловлена большим содержанием амилопектина в кукурузном крахмале, который лучше пластифицируется

Таблица 10.1

**Изменение  $T_c$  экструдированных образцов картофельного крахмала, пластифицированного водой**

Содержание воды, мас. %	Материал $T_c$ , °C	
	из нативного крахмала	из гидролизованного крахмала
14	5	-
11	25	-
8	42	-
5	59	58

водой, чем обогащенный высокомолекулярной амилозой крахмал картофеля.

Механические свойства пластифицированного крахмала зависят от времени хранения образца до проведения испытаний. При хранении в условиях высокой относительной влажности (до 90 %) термопластичных материалов из кукурузного или картофельного крахмала наблюдается повышение разрывной прочности и снижение удлинения при разрыве. Причиной этого являются протекающие во времени процессы докристаллизации крахмала в присутствии воды и глицерина; степень кристалличности В-типа в образцах возрастает с 5 до 30 %.

Амилозная и амилопектиновая части структуры в пластифицированном (водой и глицерином) крахмале имеют разную способность к структурным перестройкам. Для полученных экструзией образцов специально приготовленного высокоамилозного крахмала и крахмала с высоким содержанием амилопектина (содержание амилозы изменялось от 0 до 70 %) было показано, что в материалах, обогащенных амилозой, процессы последующей кристаллизации протекают быстрее, чем в обогащенных амилопектином.

Большая способность амилозы докристаллизации в пластифицированном состоянии обнаружена также в образцах амилозных крахмалов, полученных компрессионным формованием. Модули упругости пластифицированных частично кристаллических образцов, содержащих структуры V- и В-типов, сразу после формования были практически одинаковы. После хранения модуль упругости образца из нормального кукурузного крахмала составлял ~ 100 МПа, а из высокоамилоз-



ного -  $\sim 700$  МПа. Эти различия связаны, по-видимому, с тем, что в высокоамилозных крахмалах содержится больше аморфных структур, способных к дополнительной кристаллизации.

При хранении образцов также происходит изменение  $T_c$  за счет уплотнения аморфных областей структуры крахмала путем формирования новых узлов физической сетки и конформационных перестроек макромолекул, ведущих к образованию межмолекулярных и внутримолекулярных двойных спиралей амилозы и амилопектина.

Помимо глицерина и полигликолей пластифицирующее действие на крахмал оказывают и другие вещества. В работе проведено калориметрическое определение  $T_c$  пленок крахмала, содержащих воду и добавки 10-20 %-ного глицерина, сорбита, натриевой соли молочной кислоты, мочевины, этилен-, диэтилен-, полиэтиленгликоля (ПЭГ-200) и диацетата глицерина. Все эти вещества, за исключением диацетата глицерина, образовывали с крахмалом гомогенные системы,  $T_c$  которых монотонно снижалась с ростом концентрации пластификатора. В системе «диацетат глицерина - крахмал» наблюдалось фазовое разделение, и  $T_c$  в присутствии пластификатора практически не изменялась.

Вода при экструзии крахмала не только переводит систему в термопластичное состояние, но и частично защищает полимер от деструкции. Например, крахмал, выделенный из шалфея, содержащий 34-47 % воды, при экструзии в жестких условиях ( $150$  °С, высокая скорость вращения шнека) не склонен к декстринизации (т.е. деструкции с выделением низкомолекулярных и олигомерных углеводов), но легко желатинизируется. Однако другие исследователи полагают, что при переработке полисахарида в термопластичный материал всегда имеет место деструкция. Так, смешение крахмала из восковой кукурузы с 18 или 23 мас. % воды на двухшнековом экструдере приводит к уменьшению молекулярной массы крахмала с  $M_w = 3,36 \cdot 10^5$  до  $4 \cdot 10^4$  кг·моль<sup>-1</sup>. При повторной экструзии на одношнековом экструдере при  $110$  или  $130$  °С уменьшение молекулярной массы менее существенно. Авторы работы предложили при выборе типа экструдера и режима формования термопластов на основе крахмала использовать для расчета ожидаемого уменьшения молекулярной массы величину удельной механической энергии, прилагаемой к полимеру при формовании.

Добавление воды и других гидроксилсодержащих веществ используют для формования из крахмала термопластичных материалов

для одноразового или недолговременного применения. Существенным недостатком таких материалов является их нестойкость к действию воды. В связи с этим в последние годы наряду с термопластами на основе только одного крахмала все большее значение приобретают его смеси с синтетическими полимерами. Эти материалы сочетают свойства присутствующего в них синтетического компонента, и обладают способностью к биодegradации за счет наличия в системе природного биоразлагаемого компонента - крахмала.

**Смеси крахмала с синтетическими полимерами.** Композиции крахмала с различными синтетическими полимерами были предложены в 1970-1980-е гг. Наиболее часто крахмалом модифицируют полиэтилен (ПЭ) - пленочный материал, который обычно используется для кратковременного применения (упаковки пищевых продуктов, пленок для сельского хозяйства и медицины и т.п.). Крахмал в этих композициях обычно выступает как наполнитель, обеспечивающий биодegradацию полимерного изделия после его использования. Термопластичные смеси синтетического полимера с крахмалом получают, используя, как правило, крахмал, пластифицированный глицерином и водой. Смешение компонентов осуществляют в экструдере при  $\sim 150$  °С, что обеспечивает хорошую желатинизацию полисахарида. При этом получают двухфазные смеси, биоразложение которых начинается с поверхности пленки, обогащенной крахмалом. Биоразложению обычно способствует использование добавок малых количеств прооксидантов, усиливающих биодegradацию за счет окислительного разложения материала в естественных условиях. Примером такой смеси может служить композиция «ПЭ - крахмал - растительное масло». Последнее играет роль прооксиданта, одновременно облегчая смешение природного и синтетического полимера при формовании.

Крахмал плохо совместим с неполярным ПЭ, поэтому исследования по улучшению сродства природного и синтетического полимера направлены как на получение смесей крахмала с сополимерами этилена с другими, более полярными полимерами, так и на получение модифицированных крахмалов с повышенным сродством к ПЭ.

**Смеси крахмала с сополимерами этилена.** Наиболее часто в смесях с крахмалом используют сополимеры этилена с винилацетатом (ЭВА) или продукты омыления ацетатных групп в этих сополимерах. Экструзией получены смеси крахмалов восковой или нативной

кукурузы, а также высокоамилозного крахмала марки Nylon VII с сополимером этилена и винилового спирта (ЭВС, 56 % звеньев  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})$ ). Методами широкоугольного рентгеновского рассеяния, сканирующей и трансмиссионной электронной микроскопии и ДСК изучены их структурные характеристики. Гетерогенные смеси ЭВС с крахмалом восковой кукурузы имели четкие границы раздела фаз, размер частиц-доменов прямо зависит от времени экструзии. При экструзии гетерогенных смесей ЭВС с крахмалом нативной кукурузы и крахмалом Nylon размер неоднородностей уменьшался быстрее, чем смесей с восковой кукурузой. Видимые в электронный микроскоп границы фаз были размыты, наблюдалось понижение температуры плавления синтетического полимера, что свидетельствовало о частичной смешиваемости компонентов на межфазных границах. Для тех же систем в широком диапазоне составов авторы работы наблюдали фазоворазделенные смеси, содержащие домены размером 0,1-3 мкм, обогащенные либо крахмалом, либо ЭВС в зависимости от состава смеси. При содержании крахмала 55-60 мас.% происходило обращение фаз, сопровождавшееся резким изменением размеров доменов. Анализ фазовых составов смесей показал возрастание совместимости компонентов с увеличением содержания амилозы в крахмале.

Волокна, вытянутые из тех же смесей, проявляли пониженную чувствительность к влаге и низкую начальную скорость биодegradации под влиянием ферментов даже в системах, обогащенных крахмалом. Поверхность этих волокон была покрыта слоем синтетического сополимера, поскольку матричной фазой системы являлся ЭВС вплоть до содержания крахмала 70 мас. %.

Водостойкость и механические свойства смесевых композиций определяются соотношением компонентов. Влагопоглощение пленок, полученных раздувом смесей пластифицированного глицерином и водой нативного кукурузного крахмала и ЭВС (соотношение 1:1 (смесь А); соотношение 2:1 (смесь Б", изменялось от 2 до 11 % и было больше для пленок из смеси Б. Величина растяжения при разрыве пленок из смеси А составляла 1/3 величины для чистого ЭВС, а для пленок из смеси Б - еще меньше.

Использование электронного облучения (энергия потока 2.5 МэВ, доза 2500 Грэй·с<sup>-1</sup>) при формовании термопластичных смесей ЭВС с крахмалом позволяет влиять на структуру и реологические свойства

композиций. Показано, что ЭВС относительно устойчив к действию излучения. Облучение воздействует главным образом на крахмал и приводит к деструкции макромолекул и изменению надмолекулярной организации, что облегчает смешивание крахмала с ЭВС. Механические и реологические свойства облученных смесей существенно отличаются от характеристик исходных образцов. Наиболее стабильными к действию облучения оказались смеси, содержащие высокоамилозный крахмал, что обусловлено химическим взаимодействием линейных молекул амилозного крахмала с синтетическим полимером под действием облучения.

Условия формования смесей крахмала с ЭВС существенно влияют на их деградацию. В работе показано положительное влияние структурной анизотропии смесей крахмал-ЭВС, возникающей в процессе инъекционного формования, на их стабильность к действию физиологических растворов (оцениваемую потерей массы и изменением механических свойств при старении в течение 80 дней), а также к действию оксида этилена, применяемого для стерилизации материалов в медицине.

Подробно исследованы свойства смесей крахмала с ЭВА и с ЭВА, модифицированных малеиновым ангидридом (ЭВАМА). Смеси промышленного кукурузного крахмала (25 мас.% амилозы, 75 мас.% амилопектина) с сополимерами, содержащими 18 (ЭВАМА-18) и 28 (ЭВАМА-28) мас.% групп  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{Oac})$  и ~ 0,8 мас.% ангидридных фрагментов, готовили экструзией при различных температурах, скоростях вращения шнека и времени смешивания. Динамический механический анализ при различных скоростях сдвига ( $0,005\text{--}0,5\text{ с}^{-1}$ ) и частотах ( $0,1\text{--}100\text{ с}^{-1}$ ) в широком интервале температур показал, что для всех изученных смесей характерны две области температур релаксационных переходов: при - 30 и 40 °С. Первая соответствует синтетическому полимеру, вторая - крахмалу. Это свидетельствует о гетерофазности систем. При введении в макромолекулы сополимера ангидридных фрагментов наблюдается смещение температур переходов, вследствие улучшения совместимости компонентов.

Изменение кристалличности гранул крахмала при смешении показано методом ДСК. Смеси крахмала с ЭВАМА характеризуются более низкими значениями теплоты плавления (табл. 10.2), т.е. структура гранул крахмала в этих смесях изменяется в большей степени. Вторичное компрессионное формование смесей также понижает теплоту плавления.

Увеличение содержания крахмала в смесях влияет на вязкость систем, которая достигает максимума при содержании крахмала 70 мас.%. Абсолютные значения вязкости смесей, содержащих ЭВАМА-18, выше соответствующих значений для смесей крахмал-ЭВАМА-28. При этом вязкость смесей всех составов выше аддитивных значений.

Таблица 10.2

**Теплоты плавления смесей крахмала с сополимерами этилена**

Образец	Теплота плавления* образцов, Дж·г <sup>-1</sup>	
	после экструзии	после дополнительного компрессионного формования
Крахмал - ЭВА**		
20 : 80	-	75,8
40 : 60	101,0	95,5
Крахмал - ЭВАМА - 18**		
40 : 60	46,9	19,7
70 : 30	-	98,0
Крахмал - ЭВАМА - 28**		
40 : 60	56,6	26,0
70 : 30	-	68,7

\*Теплота плавления сухого крахмала 35.9 Дж·г<sup>-1</sup>; \*\*приведено соотношение крахмал:сополимер.

На способность смесей поглощать воду воздействуют условия формования: температура, скорость вращения шнека и давление впрыска. Смеси крахмала с ЭВАМА сорбируют воду в большем количестве, чем смеси с ЭВА (22-37 или 20-27 мас.% воды соответственно). Коэффициенты диффузии и время структурной релаксации под действием воды, рассчитанные из модели аномальной сорбции, напротив, оказались выше для смесей крахмала с ЭВА. Авторы работы связывают эти различия не с присутствием ангидридных групп в сополимере, а с различной степенью деструкции крахмала при формовании смесей с ЭМА и ЭВАМА.

Как показано, методом широкоугольного рассеяния рентгеновских лучей, в смесях крахмала с синтетическим полимером при хранении в

течение 20 недель происходят структурные изменения, связанные с восстановлением кристалличности крахмала, полностью потерянной в процессе формования. Наибольшее изменение кристалличности происходит в первые пять недель после формования, что приводит к увеличению прочности образцов при разрыве. После хранения образцов при 10 °С структурные изменения малозаметны, но проявляются при хранении при 50 °С, поскольку релаксационные переходы в крахмале происходят вблизи этой температуры.

Анализ совокупности данных позволил авторам работ заключить, что наличие ангидридных фрагментов в цепи сополимера способствует улучшению совместимости компонентов в смесях с крахмалом. Смеси сополимеров ЭВА и ЭВАМА с крахмалом, содержащие 70 мас.% крахмала, обладают хорошими механическими свойствами, хорошо формируются и достаточно устойчивы к действию воды.

В работах изучены смеси крахмала с сополимером этилена и пропилена (ЭП), с полистиролом (ПС), с сополимером этилена, пропилена и малеинового ангидрида (0,8 мас.%, ЭПМА), а также с сополимером полистирола и малеинового ангидрида (8 мас.%, СМА), полученные экструзией при 120-180 °С при варьировании эффективной механической энергии формования.

Исследовали влияние состава (в диапазоне 40-70 мас.% крахмала) и условий формования на свойства и структуру смесей. Так же как и для смесей крахмала с ЭВАМА, при наличии в цепи синтетического полимера ангидридных фрагментов наблюдалось улучшение смешиваемости компонентов. По мнению исследователей, это можно объяснить химическим взаимодействием между молекулами крахмала и синтетического полимера под воздействием высокой температуры и сдвиговых напряжений в экструдере в процессе формования. В результате этого взаимодействия образуются эфирные связи между карбоксильными группами в цепи сополимера и первичными гидроксильными группами крахмала.

Сопоставление механических характеристик смесей свидетельствует о более сильном взаимодействии с крахмалом сополимеров, содержащих звенья ангидрида (табл. 10.3). Для смесей крахмала с СМА прочность при разрыве ниже, чем у чистого СМА или ПС, но выше, чем для смесей крахмал-ПС. В композициях, содержащих ЭПМА, увеличение содержания крахмала вплоть до 70 мас.% приводит к росту разрывного напряжения систем. Повышение прочности смесей крах-

Таблица 10.3

**Прочность при разрыве образцов полимеров и их смесей с крахмалом**

Образец	Соотношение крахмал:сополимер	$\sigma_p$ МПа
СМА		33,2
Крахмал - СМА	60 : 40	18,4
	70 : 30	17,7
ПС		31,0
Крахмал - ПС	60 : 40	9,6
		6,2
ЭПМА		6,2
Крахмал - ЭПМА	60 : 40	6,4
	70 : 30	8,3
ЭП		>8,9
Крахмал - ЭП	70 : 30	2,8

мала с полимерами, содержащими ангидридные группы, обусловлено возрастанием межфазной адгезии на границе структурных неоднородностей за счет взаимодействия ангидридных групп синтетического полимера с гидроксильными группами крахмала.

Смеси крахмала с ЭПМА и СМА хорошо формируются, обладают удовлетворительными механическими характеристиками и способны к биодegradации под действием спор грибов типа *Penicillium funiculogum*. Причем биодegradация облегчается с увеличением содержания крахмала. При малом содержании крахмала его гранулы остаются капсулированными в синтетическом полимере и поэтому труднодоступны для микроорганизмов.

Пленки смесей «крахмал - ЭПМА» и «крахмал - СМА» достаточно гидрофильны. Адсорбция воды этими образцами зависит от способа получения смесей и режима формования, поскольку воздействие механической энергии вызывает распад гранул крахмала, Оба типа композиций, несмотря на большое содержание в них крахмала (50-80 мас. %), достаточно устойчивы к действию воды при комнатной температуре: в течение 2-х мес. при выдерживании в воде они поглощают только 10-30 мас. % воды.

Устойчивость к действию воды в условиях, моделирующих стерилизацию (121 °С, 10 мин), выше для смесей крахмала с ЭПМА, чем для смесей с СМА.

В работе методом сканирующей электронной микроскопии было показано, что на основе тройных смесей «крахмал-СМА-ЭПМА» можно, варьируя состав смесей и условия формования, получить материал, обладающий хорошими механическими свойствами. Гранулы крахмала в нем имеют размер от 1 до 5 мкм.

Получен термопластичный материал при экструзии смеси крахмала из пшеницы, картофеля, кукурузы или риса (36 мас. %), сополимера этилена с акриловой кислотой (в виде аммонийной соли (ЭАК), 41 мас. %), воды (12,5 мас. %), мочевины (8,4 мас. %) и ПЭГ (2,1 мас. %). Механические характеристики пленок зависели от природы крахмала, содержания воды и ПЭГ. Наибольшее значение модуля упругости (~180 МПа) имели пленки на основе пшеничного крахмала. Механические характеристики ухудшались с ростом содержания пластификаторов.

Устойчивость к термоокислению при 190 °С смесей полиэтилена низкого давления (ПЭНД) с сополимером метилметакрилата, бутадиена и стирола (МБС), с ЭАК и с пластифицированным крахмалом была изучена в работах методами термогравиметрии, ДСК и ИК-спектроскопии, как при непрерывном нагреве, так и в изотермическом режиме. Показано, что МБС и ЭАК ускоряют, а крахмал замедляет термоокислительную деструкцию ПЭНД. Тройная система «ПЭНД - ЭАК - крахмал» наиболее устойчива к действию температуры, по-видимому, вследствие стабилизирующего действия сополимера на границе раздела фаз ПЭ - крахмал.

**Смеси крахмала с производными целлюлозы и другими природными полимерами.** Большое число исследований последних лет посвящено смесям крахмала с другими природными полимерами, такими, как пектины, целлюлоза и др., или с продуктами их химической модификации. В работе изучена возможность получения упаковочных биоразлагаемых пленок для пищевого и биомедицинского назначения из смесей крахмала с гуттаперчей.

Биоразлагаемые смеси крахмала с природными водорастворимыми полисахаридами (пектинами) были изучены в работах методами динамического механического анализа, дилатометрии, сканирующей электронной микроскопии и ИК-спектроскопии. Пектины стенок растительных клеток содержат этерифицированные остатки полигалактуроновой кислоты, степень этерификации которой зависит от происхож-



дения пектина. Использовались пектины, выделенные из цитрусовых, сахарной свеклы, миндаля и корок арбузов. Прочность на разрыв и модуль упругости пленок, отлитых из водных растворов, практически не зависит от происхождения пектина. Пластифицированные глицерином пленки смесей «пектин - крахмал» характеризуются незначительным изменением прочности на разрыв при увеличении содержания пластификатора вплоть до 45 мас.%. Дальнейший рост концентрации глицерина (до 75%) приводит к резкому падению прочности и десятикратному возрастанию удлинения при разрыве. Увеличение содержания крахмала в смесях снижает пластифицирующее действие глицерина, делая пленки более жесткими. Уровень механических свойств пленок «пектин - крахмал - глицерин» соответствует средним значениям механических характеристик пленок обычных синтетических полимеров ( $\sigma_p = 27$  МПа, модуль упругости  $2\text{-}3 \cdot 10^3$  МПа). С изменением динамической деформации при постоянной частоте (1,6 Гц) в широком диапазоне температур (-100÷200 °С) во всех случаях наблюдаются три области механической релаксации: при -50, 25 и ~ 100 °С. На положение пиков механических потерь влияет количество введенного пластификатора - глицерина: температура переходов понижается с ростом его концентрации. С помощью ИК-спектроскопии было показано, что при введении глицерина положение полосы карбоксильной группы пектина изменяется заметно, а положение полос поглощения, характерных для крахмала, изменяется в меньшей степени. С учетом результатов спектральных исследований сделан вывод, что пластифицированные пленки из смесей крахмала с пектином являются высоко совместимыми. Однако доказательства фазовой однородности систем отсутствуют.

Экструзией смесей кукурузного крахмала с микросталлической целлюлозой и метилцеллюлозой (МЦ) с добавками пластификаторов (полиолов) или без них получены съедобные пленки. Увеличение содержания целлюлозного компонента увеличивает разрывную прочность, уменьшает удлинение при разрыве, понижает проницаемость пленок для паров воды.

Пластифицированные триацетилглицерином термопластичные пленки были получены методом горячего формования из смеси картофельного или кукурузного крахмала с диацетатом целлюлозы (ДАЦ). Соотношение полимерных компонентов в смесях изменяли, оставляя постоянным содержание триацетилглицерина (35 мас.% к общей массе

полимеров). Показано, что при увеличении содержания крахмала от 10 до 80 мас.% эффективная вязкость смеси уменьшается, индекс текучести расплава возрастает от 2 до 70 г в течение 10 мин. Авторы связывают это с увеличением количества пластификатора по отношению к ДАЦ при возрастании содержания крахмала в системе. Картофельный крахмал образует более вязкие композиции с ДАЦ, чем кукурузный крахмал.

Промышленные пластифицированные пленки из смесей крахмала и ДАЦ получены методом инъекционного формования. По своим механическим свойствам они близки к пленкам из полистирола, но при этом способны к биодegradации. Процесс биоразложения смесей начинается с крахмала и пластификатора; лишь после этого деградирует ДАЦ. Композиции крахмала и ацетата целлюлозы неустойчивы в морской воде, но могут применяться как биоразлагаемые нетоксичные пластики для кратковременного использования на воздухе.

Методом статической сорбции паров воды показано, что водорастворимый крахмал образует с МЦ и карбоксиметилцеллюлозой (КМЦ) смеси, которые термодинамически совместимы при содержании крахмала менее 25 мас.%; при повышении содержания крахмала системы микрогетерогенны. Скорость биоразложения пленок микроорганизмами в водно-почвенной суспензии, определенная по выделению углекислого газа, зависит от степени набухания и растворимости компонентов полимерной смеси в воде, облегчающей процесс биоразложения. Скорость биоразложения смесей МЦ и КМЦ с крахмалом в водной среде не зависит от фазового состояния системы и возрастает с увеличением содержания крахмала.

Методом компрессионного прессования получены смеси крахмала с тройными сополимерами на основе капролактама, додекалактама, солей адилиновой или себациновой кислот с гексаметилендиаминном. Смеси компонентов, содержащие до 30 мас.% крахмала, совместимы, что подтверждается отрицательной йодной пробой и наличием единого релаксационного пика диэлектрических потерь в области  $\sim 50$  °С. Стабильность смесей в воде зависит от количества неполярных метиленовых групп между амидными связями сополимера. При равном содержании крахмала в системе, стабильность смеси крахмала с сополимером на основе додекалактама выше. Биодegradация этих пленок в воде, как и большинства смесей, содержащих крахмал, облегчается при увеличении его содержания в системе.

Экструзией смеси крахмала, ЭВС и веществ неорганической природы - гидроксипатитов были получены биоразлагаемые материалы. Эти композиции содержат более 30 мас. % природного или синтетического гидроксипатита; их внешний вид и механические свойства приближаются к свойствам кости. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеновская дифракция свидетельствуют об однородности микроструктуры смесей.

Все рассмотренные выше полимерные смеси являются в основном объектами научных исследований, результаты которых могут в той или иной степени найти применение в будущем. Примером промышленно производимых композиций на основе крахмала могут служить термопластичные материалы типа Mater Bi, Novon, Bioflex, выпускаемые в Италии, США, Канаде и Германии главным образом для индустрии "быстрого питания".

Novon - термопласт на основе пластифицированного крахмала, содержит модифицированные производные полисахаридов.

Mater Bi - смеси крахмала с поликапролактоном или с ЭВС. Обычно содержащие в качестве пластификатора глицерин.

Материалы из этих композиций являются достаточно прочными, не уступают по механическим показателям упаковке из ПЭ. Так, из пленки, приготовленной методом экструзии с раздувом, можно изготавливать пакеты для переноски небольших грузов (~3-5 кг).

Способность материалов Mater Bi к биодegradации в аэробных и анаэробных условиях, в воде и в компосте детально изучена в работе. Показано, что в водной среде быстро вымывается пластификатор. В аэробных условиях при биодegradации под влиянием микроорганизмов соотношение крахмала к поликапролактону сохраняется постоянным (54:46); в анаэробных условиях биодegradация идет преимущественно за счет крахмала.

***Химическое модифицирование крахмала.*** Еще один метод, позволяющий получать материалы на основе крахмала - химическая модификация, заключающаяся в проведении полимераналогичных превращений (чаще всего путем этерификации гидроксильных групп), или во введении в макромолекулу полисахарида фрагментов иной химической природы (получение привитых сополимеров). В настоящем обзоре рассмотрены свойства композиций, содержащих продукты полимераналогичных превращений крахмала, и их смесей с другими

полимерами. Из высокоамилозного кукурузного крахмала были получены ацетаты с разными степенями замещения (от 1,5 до 2,5). По данным ДСК, их  $T_c$  изменялась от 165 до 185 °С; при пластификации водой  $T_c$  понижалась до 35–95 °С. При экструзии высокозамещенного ацетата крахмала, содержащего 15 мас.% воды, получены вспененные материалы, которые по пластичности и прочности при сжатии превосходили вспененные полистиролы. Возможно использование таких материалов для производства упаковки для сельскохозяйственных и пищевых продуктов.

Механические свойства пленок из ацетилированного крахмала определяются природой крахмала, так как зависят от содержания в исходном полимере амилозы и амилопектина. Пленки с повышенным содержанием разветвленного ацетата амилопектина имеют очень малые деформации при разрыве и являются хрупкими.

Ацетаты крахмала обладают значительно меньшей гигроскопичностью, чем немодифицированный крахмал. На примере четырех образцов ацетилированного кукурузного крахмала с фиксированным (от 3,3 до 66 мас.%) содержанием амилозы показано, что этерификация улучшает растворимость и способность к набуханию в органических средах, Гели ацетилированных крахмалов менее жесткие, более упругие и прозрачные, чем гели исходного крахмала. Исключение составляет ацетат низкоамилозного крахмала. Однако в отличие от нативного крахмала ацетилированные продукты менее способны к биоразложению, так как этерификация препятствует воздействию энзимов на крахмал.

В качестве перспективных композиций предлагают смеси ацильных производных крахмала с другим биоразлагаемым полимером - поли-3-гидроксипропанатом (ПГБ). Полимерная композиция является несовместимой, что подтверждается независимостью положения характеристических полос поглощения компонентов в ИК-спектрах от состава смеси. Однако температура и энтальпия плавления частично кристаллического ПГБ несколько понижаются при введении ацетата крахмала, влияющего на морфологию кристаллитов ПГБ и увеличивающего его способность к кристаллизации.

Изучен карбоксиметилкрахмал, полученный действием хлоруксусной кислоты на восковой крахмал кукурузы и крахмал амаранта и имеющий степень замещения 0,1–0,2. Небольшие добавки карбоксиметилкрахмала были использованы при экструзии пищевых продуктов на

основе манной крупы. Показано, что модифицированный крахмал улучшает перерабатываемость продуктов.

Получены эластичные съедобные пленки из гидроксипропилкрахмала в смеси с желатином, пластифицированные полиолами и водой (до 25 мас. %). С ростом содержания пластификатора в системе увеличивается их проницаемость для кислорода и  $\text{CO}_2$ , что отрицательно влияет на качество упаковки пищевых продуктов.

Перспективными в отношении возможности смешения с неполярными полимерами типа ПЭ и полипропилена являются эфиры крахмала и высших жирных кислот. Взаимодействием крахмала с хлорангидами соответствующих кислот в растворе ДМСО получены октаноаты и додеканоаты крахмала со степенью замещения 1,8 и 2,7. Эфирные группы с длинными алкильными радикалами улучшают сродство крахмала к неполярному синтетическому полимеру и действуют как внутренние пластификаторы. Совместимость с ПЭ выше у додеканоата, чем у октаноата крахмала. Смесь додеканоата крахмала с ПЭ обладает лучшей термической стабильностью, для нее характерно большее удлинение при разрыве, меньшее поглощение влаги, чем для смеси ПЭ с октаноатом крахмала. Однако оба вещества, введенные в ПЭ в любых соотношениях, понижают скорость биodeградации этой смеси по сравнению со смесями ПЭ-крахмал.

Крахмал, модифицированный введением в его молекулы холестерина остатков, в смеси с ПЭ высокого давления использовали для формования раздувных пленок. По сравнению с немодифицированным крахмалом эти материалы более однородны и характеризуются большей прочностью. Биodeградация в компосте пленок из этой смеси проходит даже быстрее, чем пленок из смеси ПЭ-немодифицированный крахмал, очевидно, за счет разрыхления структуры крахмала крупными холестериновыми фрагментами.

Получение и исследование свойств систем на основе химически модифицированного крахмала пока имеет значительно меньшее применение, чем систем на основе смеси нативного крахмала с другими полимерами.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

---

**П**одводя итоги инновационной для Казахстана таких сфер деятельности как производство, внедрение и широкое использование биополимерной продукции, мы столкнулись с множеством проблем, которые следует решать.

Всёвозрастающий пресс на окружающую среду отходами синтетических полимеров и пластика, использование технологий их переработки, а самое главное - отсутствие культуры природопользования - основные стимулы внедрения производства биополимеров.

Сегодня стоит обратить пристальное внимание на биополимеры. Необходимость развития биополимерной отрасли республики бесспорна. Перед страной и обществом неизбежно встанет вопрос широкого применения биополимеров, что подтверждается следующими факторами:

- решение нарастающих проблем с экологией и, в частности, проблемы возрастающего пресса на природную среду увеличивающимися отходами синтетических, неразлагаемых полимеров;
- решение дилеммы - "экология и пластик", и поиск альтернативы синтетическим полимерам;
- всёвозрастающее экономическое благосостояние народа республики требует более усовершенствованных форм сервиса для потребителей.

Учитывая экологическую чистоту таких материалов, производители могут формировать свой позитивный образ на рынке, а также демонстрировать абсолютно новый уровень развития биополимеров. Многообразие способов переработки новых полимеров создает идеальные условия для распространения их во всем мире.

Биополимеры представляют собой продукты синтеза на основе сахара, крахмала, целлюлозы, лигнина и растительных масел. По имеющимся расчетам, в течение жизненного цикла биополимеров (от получения до полного перегнивания на свалке или сжигания в качестве топлива) образуется значительно меньше углекислого газа, чем у пластиков из нефтехимического сырья.

Биоразлагаемость означает, что продукт "способен подвергаться разложению на углекислый газ, метан, воду, неорганические компаун-

ды или биомассы, при котором преобладающим механизмом является энзимное действие микроорганизмов, которое можно измерить с помощью стандартизированных испытаний в течение определенного времени с отражением имеющихся условий утилизации". Многие, так называемые биоразлагаемые полимеры являются на самом деле биоэродируемыми, гидробиоразлагаемыми или же фотобиоразлагаемыми. Все биополимеры включены в более широкую категорию "экологически разлагаемых" полимеров.

Способность полимерных материалов разлагаться под действием бактерий и грибов зависит от химических и физических свойств. Для всякого вида полимеров биологическое разложение протекает в два этапа:

На первом - под действием химических, биохимических и иных агентов происходит разрушение кристаллической макромолекулярной структуры, которая в ряде случаев протекает вплоть до образования мономеров;

На втором - происходит усвоение остатков макромолекул биологическими организмами (бактерии, грибы и т. д.), которые разрушают вещество до воды, углекислого газа, метана (при анаэробном брожении).

Биополимеры могут производиться по различным технологиям: как из сырья на основе животного или растительного материала (возобновляемые ресурсы), так и на основе нефтехимических продуктов. Некоторые биополимеры растительного происхождения уже появились на рынке. Примером перерабатываемого полимера могут служить полиэстеры, т. е. полимолочная кислота и полигидроксиалканы. Даже отходы пищевой промышленности могут найти свое применение в биоразлагаемой упаковке: например, очистки от картофеля стали основой биупаковки марки Solanyl.

Биоразлагаемые полимеры и их потенциальные возможности не полностью изучены по сравнению со своими "традиционными" предшественниками. Кто мог предсказать 5 лет назад, что смеси на основе пшеницы помогут снизить сопротивляемость шин и, значит, сократить расход топлива? Сегодня фирма Goodyear активно использует эту технологию.

В отличие от большинства пластмасс, биоразлагаемые полимеры могут расщепляться в условиях окружающей среды с помощью микроорганизмов, таких, как бактерии или грибки. Полимер, как правило,

считается биоразлагаемым, если вся его масса разлагается в почве или воде за 6 мес. Во многих случаях продуктами распада являются углекислый газ и вода. Любые другие продукты разложения или остатки должны исследоваться на наличие токсичных веществ и безопасность.

Биоразлагаемые полимеры могут производиться из возобновляемых источников, таких, как извлеченные из кукурузы сахара, или же их можно получать из нефтехимических сырьевых материалов. Они могут использоваться сами по себе либо в сочетании с другими пластмассовыми смолами и добавками.

Биоразлагаемые полимеры можно перерабатывать с помощью большинства стандартных технологий производства пластмасс, включая горячее формование, экструзию, литьевое и выдувное формование. Существует проблема экспансии казахстанского рынка не только биополимерной продукцией, но и завозом сырья и размещения производства.

С развитием техники и технологии получения упаковочных материалов расширяются функции упаковки. Из инертного, индифферентного барьера между пищевым продуктом и окружающей средой упаковка в настоящее время все больше превращается в фактор производства, поскольку с ее помощью можно:

- направленно изменять состав продукта. В этом случае для изготовления упаковки применяются биологически активные материалы с иммобилизованными ферментами (добавка плотно удерживается в матрице полимерного материала);
- защищать продукты питания от микробиальной порчи, продлевая тем самым время их "жизни". К примеру, срок хранения колбасной продукции в "активной" оболочке увеличивается в 2-3 раза;
- создавать оптимальную газовую среду внутри оболочки, что широко используется при хранении продуктов питания в модифицированной и регулируемой среде. Применение такой упаковки для розничной продажи нецелесообразно вследствие с достаточно высокой цены. Однако на Западе широко используется метод складского хранения овощей и фруктов в больших мешках с окошечком из селективно-проницаемого материала. Фрукты, сохраненные таким образом, гораздо дольше остаются свежими, стоимость упаковки окупается за счет устранения причин порчи и усыхания товара;



- регулировать температуру обработки продуктов питания в условиях микроволнового нагрева (например, используя металлизированные полимерные материалы). Продукт в металлизированной упаковке в СВЧ-печи может разогреваться до 200 °С и выше. В этом случае большая часть тепла генерируется в покрытии, и продукт поджаривается, как на сковороде, что недостижимо при микроволновом нагреве.

Биоразлагаемые полимеры по структуре сходны с традиционными пластиковыми полимерами, а стандартные методы изготовления могут быть использованы для трансформации их в огромное количество разнообразной продукции. Процесс производства состоит из нескольких ступеней.

Технология производства материалов из биополимеров аналогична способам переработки обычных полимеров, кроме того, здесь также применяются методы экструзии, инжектирования, ламинирования и т.д. Конечный продукт может быть снабжен печатью или этикеткой. Решающим фактором для выбора материалов и процессов остается то, что способность биополимеров к разложению должна быть сохранена.

Разработка, уточнение и применение эффективной маркетинговой стратегии является самым важным этапом для любой компании, планирующей вложение значительных средств в биополимеры. Несмотря на гарантированное развитие и рост биополимерной промышленности, существуют определенные факторы, которые нельзя не учитывать. Маркетинговые стратегии биополимеров, их производства и научно-исследовательской деятельности в этой области определяются:

- Уровнем поддержки со стороны государственной политики и законодательной среды в целом: переработанные пластики в определенной степени составляют конкуренцию биоразлагаемым полимерам. Правительственные постановления и законодательные акты, относящиеся к окружающей среде и переработке отходов, могут оказать положительное влияние на увеличение продаж пластиков для различных полимеров. Выполнение обязательств Киотского протокола, вероятно, повысит спрос на определенные материалы на биологической основе.

- Развитием цепи поставок в фрагментированной индустрии биополимеров и коммерческий эффект от экономии за счет масштаба в сравнении с усовершенствованием свойств продукции, при котором она может быть реализована по повышенным ценам.

- Выбором сегмента рынка (упаковка, сельское хозяйство, автомобильная промышленность, строительство, целевые рынки).

– Базовыми технологиями: технологии ферментации, растениеводство, молекулярная наука, производство сырья для исходных материалов, источников энергии или того и другого, использование генетически измененных или неизмененных организмов в процессе ферментации и производства биомассы.

Преимуществами развития рынка биоразлагаемых полимеров, являются:

- Развитие высоких технологий для будущего.
- Уменьшение выбросов CO<sub>2</sub>.
- Независимость от нефтехимического сырья.
- Сохранение рабочих мест в сельскохозяйственном секторе.
- Культивирование восстанавливаемых ресурсов.
- Новые возможности по переработке пластика.

Современные, хотя и небольшие, объемы выпуска биополимеров отражают тот факт, что они в своем развитии уже прошли "лабораторный" этап и стадию пилотных производств и находятся на стадии начала промышленного производства

Продукция казахстанского биополимерного производства может без сомнения, быть конкурентоспособной, занять свое место на международном рынке и приносить доход стране, компании, благоприятно влияя на имидж страны в целом на международной арене.

Отправные условия для развития биополимеров в Казахстане имеют несколько направлений. Следует заметить, что технологии производства биоразлагаемых полимеров в Казахстане отсутствуют полностью, да и о каких технологиях мы можем говорить, когда только 5 лет тому, мы начали выдувать и выдавливать полимерную продукцию из привозного сырья. Следовательно, говорить о технологической готовности неуместно. Так же как и о научной базе и тоннажном производстве. Рыночные барьеры для биополимеров, как и для любых инновационных разработок, достаточно высоки. В этом плане ключевую роль в маркетинге играют так называемые "отправные условия исследования", т. е. изучение возможного снижения цены в зависимости от роста мощностей производства. Возможны два подхода:

- Продвижение нового вида как самостоятельной ценности: биоразлагаемые полимеры предоставляют качественно новые возможности в области утилизации пластиковых отходов.

- Продвижение исходя из глобальной выгоды: для производства биополимеров не требуется нефть.

В настоящее время сегодня биополимеры с успехом покоряют рынок, используя оба этих подхода. Впрочем, всё это отнюдь не означает, что нефтехимическое сырье и изделия на его основе будут забыты - ведь производство биоматериалов не является массовым. Кроме того, на пути развития биополимеров появляются новые бюрократические проволочки (установление стандартов качества, процедуры тестирования и т. д.). У нас и этого нет, так как не с чем бороться и нечему противостоять.

Помимо полного отсутствия в республике идеологии производства биополимеров, мы имеем отсутствие фактов применения биополимеров. Казахстанские потребители однозначно поймут важность развития сферы биоматериалов - не только потому, что это поддерживает экологию, но и потому, что такие инновационные материалы олицетворяют собой прогрессивные технологии. С другой стороны, они могут и не заметить этой замены. Но как бы то ни было, необходимы информационная подготовка населения и идеология повышения культуры в общем и природопользования, в частности.

Замена традиционного пластика биоразлагаемыми аналогами - это позитивное изменение. Более 80 % потребителей биополимеров в мире оценивают эти материалы как "качественные", "хорошие" и "очень хорошие". Треть респондентов утверждают, что они готовы переплатить до 10 % за безопасную упаковку, изготовленную из биоразлагаемого пластика. К примеру, за стаканчики для йогуртов, изготовленные из биополимеров, покупатели готовы доплатить 5 центов. Аналогичные, позитивные результаты дало исследование биоупаковки для лекарств.

Производство биополимеров - это огромные перспективы предприятиям агрокультурной, химической и пластиковой отраслей. Многие районы в странах Азии испытывают загроможденность пластиковыми отходами (в основном это отходы от индустрии быстрого питания и производства ПЭ пакетов). После переработки и захоронения отходов пластика в почве, компостирование - наиболее удачный метод утилизации такого рода мусора. Применение биоразлагаемого пластика и использование возобновляемых ресурсов при его производстве позитивно влияет на энергозатраты и минимизирует выбросы CO<sub>2</sub>. По срав-

нению с традиционными пластиками вредные влияния на окружающую среду сокращаются примерно на 20 %. Согласно исследованиям Европейской программы по изменениям климата размер экономии составляет примерно 4 млн т CO<sub>2</sub>. Примером такой экономии может служить изготовление пленок из пшеничных смесей, что значительно снижает затраты топлива и экономит нефтехимическое сырье, а значит, позитивно сказывается на окружающей среде.

Производство полимеров на основе растительного сырья - это путь сбережения энергии. Например, в сравнении с полиэтиленом при производстве каждой тонны биопластика экономится 12-40 ГДж энергозатрат. Это связано с тем, что нефть необходимо добыть, переместить к месту переработки, далее следует процессы разгонки, крекинга, получения мономеров, синтез полимеров и все это достаточно энергозатратные стадии. Тогда как в процессе получения биопластика, например из кукурузного крахмала, достаточно применения процесса ферментации.

Основная идея создания композитных материалов состоит в том, что добавки к синтетическим полимерам, которые практически не "гниют", должны являться источником первоначальной фотодеградаци (фотоокислительные процессы) изделия. При последующем контакте фрагментов изделия с водой, почвенной микрофлорой - их дальнейшее разрушение до микрочастиц (катализирующее воздействие продуктов жизнедеятельности микроорганизмов) и последующая ассимиляция микрочастиц материала бактериями и др. с выделением углекислого газа и воды.

На основе композиций синтетических полимеров и биодобавок изготавливаются тара и упаковка: монопленки, многослойные пленки, ящики, мешки, сумки и полуфабрикаты для дальнейшей переработки в объемные изделия: листы, толстые пленки, вспененные пленки, преформы и др.

Сырьевая база (для получения полисахаридов, белков и т.д.) аграрного сектора промышленности республики отвечает всем требованиям для начала производства биополимеров и отличается большим разнообразием как культурных, так и дикорастущих, потенциально пригодных, для производства биополимеров видов. Потребуется:

а) наладить тоннажное производство простого и нативного крахмала, целлюлозы, полимолочной кислоты и др. основных компонентов для производства биополимеров;

б) идеология привязки предполагаемого производства биополимеров с начавшейся в Атырауской обл. реализацией крупномасштабного проекта по строительству первого в Казахстане интегрированного нефтехимического комплекса производительностью 1 млн 200 тыс т полиэтилена и полипропилена в год. Комплекс будет построен в Карабатане поблизости от газоперерабатывающего завода "Аджип ККО", на который пойдёт нефть месторождения Кашаган;

в) идеология привязки к многочисленным предполагаемым и имеющимся заводам по производству биотоплива, спирта и пивоваренного производства с целью использования их отходов и дальнейшей кластеризации этих производств на предмет использования и производства биополимеров;

г) опытное производство, связанное с получением научных основ и исходных данных для создания новой промышленной биотехнологии получения полимеров нового поколения, имеющих высокий рыночный потенциал, за счет неисчерпаемой и доступной возобновляемой сырьевой базы Казахстана, которые, в свою очередь, обеспечат получение экологически чистых полимерных материалов, разрушаемых в природной среде до конечных продуктов (воды и диоксида углерода) в качестве замены аккумулируемых в среде не разрушаемых полиолефинов (полипропилена, полиэтилена), получаемых в экологически тяжелых процессах из нефти;

д) законодательная база, в следствии которой и будет базироваться начало производства биополимеров. А Закон предполагает Государственную политику и поддержку в сфере производства и финансирование;

е) ревизия казахстанских научных исследовательских работ, а также выявление НИИ занимающихся вопросами биополимеров, как Институт химии им. Б.А.Жубанова АН РК (медицинское направление использования биополимеров - имплантаты и т.д.), Институт микробиологии и вирусологии АН РК (исследования молочной кислоты), Национальный биотехнологический Центр, кафедра микробиологии КазНУ им. аль-Фараби, кафедра химии Северо-Казахстанского университета (свойства смешанных студней казеина) и др. для представления о имеющемся научном потенциале и их дальнейшего использования в производстве и развитии предполагаемой биополимерной индустрии республики.

Первый этап производства биополимеров, должен быть ориентирован на упаковочную продукцию и производство одноразовой посуды, самые рентабельные и высокодоходные направления.

Логистический подход к потребительской упаковке касается не только оптимизации ее собственной массы и размеров, но также географии выполнения фасовочно-упаковочных процессов, а именно их максимального приближения к местам потребления упакованной продукции. Например, известно, что половина массы чая в фильтр-пакетиках приходится на его упаковку. В результате предприятия - импортеры чая, оплачивая таможенную пошлину, по сути вынуждены нести двойные расходы.

Необходимы серьезное финансирование и определение одной Национальной компании, строго ориентированной на изучение, развитие и производство различной биополимерной продукции, т. е. создание прецедента, ориентированного на национальный менталитет - "Если делает сосед, то и у меня получится!". Только таким образом можно разжечь здоровый интерес и здоровую конкуренцию.

Необходима серьезная информационная подготовка в первую очередь потребителя, производитель в рыночных условиях сам разберется с плюсами и минусами.

Любая рыночная экономика и сложившиеся рыночные отношения в стране требуют государственного регулирования! Во избежание простой траты финансовых и иных ресурсов необходимо обеспечение государственного заказа на биополимерную продукцию. Это можно сделать в лице Министерства промышленности и торговли, Министерства охраны окружающей среды или Министерства сельского хозяйства страны. Желательно всех трех министерств, так как они в одинаковой мере имеют отношение к данной теме. МИТ РК имеет прямое отношение к торговле и подготовке вступления страны в ВТО, МООС РК отвечает за экологию, уменьшение вредных выбросов в атмосферу и отмену 10 % - го налога тем, кто перейдет с пластикового производства на биопластик, МСХ РК отвечает за сырьевую составляющую.

## РЕКОМЕНДАЦИИ

Первый шаг, в сфере начала производства казахстанских биополимеров, ориентированных на широкого потребителя и охрану окружающей среды, сделан в виде настоящей аналитической работы. А потому как авторы этого "первого шага", позволим себе несколько рекомендаций, для плодотворного движения вперед, рекомендации, которые дадут возможность Казахстану продвинуться на пути индустриально-инновационного развития. Это "биополимерный" путь, которому необходимы:

➤ Подготовка трехлетней Национальной программы или Стратегии "Развитие биополимерной отрасли Республики Казахстан на 2009-2011 гг."

➤ На основе Программы следует подготовить Закон "О развитии и применении биополимеров в Республике Казахстан".

➤ Для беспрепятственного прохождения и принятия Закона необходимы информационная поддержка, подготовка общественного мнения, парламентариев и другие мероприятия...

Только своевременное выполнение вышеприведенных и других мероприятий, даст приоритет тому или иному министерству или ведомству.

## ГЛОССАРИЙ

- ПМ – полимерные материалы
- ПОА – полиоксисилканоаты
- ПЭ – полиэтилен
- ПП – полипропилен
- ПС – полистирол
- ПВХ – поливинилхлорид
- ПВДХ – поливинилиденхлорид
- ПЭТ – полиэтилентерефталат
- ПУ – полиуретан
- ПА – полиацетат
- ТПА – термопластавтомат
- ПЛА – полилактат
- ПМК – полимолочная кислота
- БР – биоразлагаемые
- БРП – биоразлагаемые полимеры
- ПГА – полигидроксигексаноат
- ПГБ – полигидроксibuтират
- ПММА, ПК, ПБТ – конструкционные полимерные материалы
- ЛПЭНП – полимер с наименьшими производственными затратами, как единица измерения энергозатрат (линейный полиэтилен низкой плотности)
- СПЛА (SPLA) – биополимер состоит из сополиэфира, повышающего гибкость изделия, и молочной кислоты, придающей ему прочность.
- ПЭНП – полиэтилен низкой плотности
- ТМС – триметилен карбонат
- ЭВС – сополимером этилена и винилового спирта
- ПТР – плотность толщины раздува
- ППВ – полипропиленовые волокна
- ЭВАМА – этиленвиниловый спирт модифицированный малеиновым ангидридом
- ПЭУНП – полиэтилен ультранизкой плотности
- ДСК – дифференциальный сканирующий калориметр
- СМА – сополимер малеинового ангидрида
- ДАЦ – диацетат целлюлозы
- КМЦ – карбоксиметилцеллюлоза



МЦ – метилцеллюлоза  
ПГБ – поли-3-гидроксibuтират  
ДПК – древесно-полимерные композиции  
Экструзия – т. е. проталкивание  
LDPE и LLDPE – полиэтилен высокой плотности  
PC, PMMA, PEN, LCP, PEEK, PEI, PSU, PI, PTFE – полиэтилен низкой плотности / линейный полиэтилен низкой плотности, полиэтилен высокой плотности и т.д.  
ASTM – Американское общество по испытанию материалов (American Society for Testing and Materials)  
APME – Европейская ассоциация производителей пластика (Association of Plastics Manufacturers in Europe)  
IBAW – Международная ассоциация и рабочие группы по биополимерам  
PLA – полимолочная кислота  
PТТ – политриметилен-терефталат  
PBS – янтарнокислый полибутилен или полибутилен сукцинат  
PBSA – полибутилен сукцинат адипата полиэфира  
PHAs – полигидроксиалканоаты  
PURs – полиуретаны  
PHB – полигидроксibuтират  
PHV – полигидроксивалерат  
PHH – полигидроксигексаноатом  
AAC – алифатические-ароматические сополимеры  
PET – полиэтилентерефталат  
PHBV – полигидроксibuтират валератный сополимер  
EVOH – этиленвиниловый спирт  
HDPE (ПЭНД) – полиэтилен высокой плотности  
PE и PP – полиолефины  
PA – полиамид  
BOPP – двусоориентированная пленка  
триметилен карбоната (TMC), L-полимолочной кислоты (LPLA), D, L-полимолочной кислоты (DLPLA) и полигликолевой кислоты (PGA)

## СПРАВКА

Сроки, необходимые для разложения материалов  
в естественных условиях среды:

Хлопковая ткань	– 1-5 мес.
Бумага	– 2-5 мес.
Веревка	– 3-14 мес.
Апельсиновая кожура	– 6 мес.
Шерстяные носки	– 1-5 лет
Сигаретные бычки	– 1-12 лет
Пакет для молока	– 5 лет
Полиэтиленовые пакеты	– 10 -20 лет
Полистирол	– 80 лет
Полиэтилен	– 50 лет
Кожаные ботинки	– 25-40 лет
Нейлоновая ткань	– 30-40 лет
Оловянные канистры	– 50-100 лет
Алюминиевые канистры	– 80-100 лет
Стеклянная тара	– 1 млн лет
Пластиковая тара, упаковка	– не разлагается



1. *Schorigin P. P., Heit E. W.* Über die Nitrierung von Chitin // *Berichte.* - 1934. - V. 67. - P. 1712-1714.
2. *Schorigin P. P., Heit E. W.* Über die Methylether des Chitins // *Berichte.* - 1935. - V. 68. - P. 971-973.
3. *P. P. Schorigin, N. N. Makarova-Semljanskaja.* Über die Acetylierung des Chitins // *Berichte.* - 1935. - V. 68. - P. 969-971.
4. *Виноградова З. А.* О химическом составе беспозвоночных Черного моря и его изменениях // *Тр. Карадагской биолог. станции.* 1949. - № 7. - С. 3-50.
5. *Грезе И. И.* Размножение и рост бокоплава *Dexamine spinosa* (Mont.) в Черном море // *Тр. Севастоп. биолог. станции.* - 1963. - № 16. - С. 241-255.
6. *Зернов С. А.* К вопросу об изучении жизни Черного моря // *Записки Императорской акад. наук,* 32, 1 (СПб.).
7. *Имшенецкий А.* Разложение хитина микроорганизмами // *Природа.* - 1933. - № 3-4. - С. 144-145.
8. *Исаченко Б. Л.* О разложении хитина микробиологическим путем // *Природа.* - 1939. - № 2. - С. 97-98.
9. *Копп Ф. Е., Маркианович Е. М.* О разрушающих хитин бактериях в Черном море // *ДАН СССР.* - 1950. - Т. 75. - С. 859-862.
10. *Маркианович Е. М.* О хитинразрушающих бактериях в Черном море // *Тр. Севастоп. биолог. станции.* - 1959. - № 12. - С. 18-27.
11. *Садов Ф. И.* Новый материал для несмываемого аппарата // *Промышленность.* - 1941. - № 2. - С. 52-54.
12. *Садов Ф. И., Маркова Г. Б.* Хитозан для шликтования // *Промышленность.* - 1954. - № 10. - С. 36-38.
13. *Данилов С. Н., Плиско Е. А.* Изучение хитина. I. Действие на хитин кислот и щелочей // *Журн. общей химии.* - 1954. - Т. 24. - С. 1761-1769.
14. *Данилов С. Н., Плиско Е. А.* Изучение хитина. II. Глицериновые эфиры хитина // *Журн. общей химии.* - 1954. - Т. 24. - С. 2071-2075.
15. *Кленкова Н. И., Плиско Е. А.* Гидрофильные свойства и теплоты набухания хитина // *Журн. общей химии.* - 1957. - Т. 27. - С. 399-402.

16. Данилов С. Н., Плиско Е. А. Изучение хитина. IV. Получение и свойства карбоксиметилхитина // Журн. общей химии. - 1961. - Т. 31. - С. 469-473.

17. Данилов С. Н., Плиско Е. А., Пяйвинен Э. А. Эфиры и реакционная способность целлюлозы и хитина // Изв. АН СССР, Отд-ние химических наук. - 1961. - № 8. - С. 1500-1506.

18. Андреева П. Ф., Плиско Е. А., Рогозина Э. М. Взаимодействие разбавленных растворов солей уранила с хитином и некоторыми эфирами целлюлозы // Геохимия. - 1962. - № 6. - С. 536-539.

19. Плиско Е. А., Данилов С. Н. Свойства хитина и его производных // Химия и обмен углеводов. - М.: «Наука», 1965. - С. 141-145.

20. Нудьга Л. А., Плиско Е. А., С. Н. Данилов. Получение хитозана и изучение его фракционного состава // Журн. общей химии. - 1971. - Т. 41. - С. 2555-2558.

21. Нудьга Л. А., Плиско Е. А., С. Н. Данилов. О-Алкилирование хитозана // Журн. общей химии. - 1973. - Т. 43. - С. 2752-2756.

22. Нудьга Л. А., Плиско Е. А., Данилов С. Н. N-Алкилирование хитозана // Журн. общей химии. - 1973. - Т. 43. - С. 2756-2760.

23. Способ упрочнения бумаги на основе целлюлозы: А. с. СССР № 424933 // Б.И. - 1974. - № 13.

24. Бумага электротехнического назначения: А. с. СССР № 428053 // Б.И. - 1974. - № 18.

25. Баранова В. Н., Плиско Е. А., Нудьга Л. А., Сухарева И. Л. Применение хитозана в производстве бумаги // Целлюлоза. Бумага. Картон. - 1975. - № 6. - С. 8-9.

26. Нудьга Л. А., Плиско Е. А., Данилов С. Н. Цианэтилирование хитозана // Журн. общей химии. - 1975. - Т. 45. - С. 1145-1149.

27. Баранова В. Н., Плиско Е. А., Нудьга Л. А. Модифицированный хитозан в производстве бумаги // Бумажная промышленность. - 1976. - № 7. - С. 9-10.

28. Плиско Е. А., Щелкунова Л. И., Нудьга Л. А. Изменение свойств хитозана под действием гамма-излучения // Журн. приклад. химии. - 1977. - № 50. - С. 2040-2044.

29. Плиско Е. А., Нудьга Л. А., Данилов С. Н. Хитин и его химические превращения // Успехи химии. - 1977. - Т. 46. - С. 1470-1487.

30. Беленькая Н. Г., Алексеева Т. В., Плиско Е. А., Нудьга Л. А. Применение хитозана для повышения прочности и долговечности бумаги и документов // Реставрация, исследование и хранение музейных и художественных ценностей. - 1978. - № 8. - С. 42-44.
31. Горизонтов П. Д., Rogozkin В. Д., Разоренова В. А. и др. Радиозащитная и лечебная эффективность препарата РС-10 в опытах на собаках // Бюл. радиац. медицины. - 1967. - № 1. - С. 12-25.
32. Разоренова В.А. Хитозан (препарат РС-10) новый радиопротектор и средство раннего лечения острой лучевой болезни: Автореф. дис. - 1969.
33. Горизонтов П. Д., Rogozkin В. Д., Разоренова В. А., Андрианова И. Е. Некоторые итоги изучения лечебного действия РС-11 в эксперименте // Бюл. радиац. медицины. - 1974. - № 3. - С. 3-10.
34. Чернов Г. А., Евдаков В. П., Кабанов В. А. Противолучевой эффект ионогенных полимеров // Бюл. радиац. медицины. - 1975. № 3. - С. 3-10.
35. Day M., Shaw K., Cooney D. J. *Environ. Polym. Degrad.*, **2**, 121 (1994).
36. Albertsson A.-C., Karlsson S. *Chem. Technol. Biodegrad. Polym.*, **7** (1994).
37. Timmins M.R., Lenz R.W. *Trends Polym. Sci.*, **2**, 15 (1994).
38. Chapman G. M. *ACS Symp. Ser.*, **575**, 29 (1994).
39. Griffin G.J.L. *Chem. Technol. Biodegrad. Polym.*, **18** (1994).
40. Albertsson A.-C., Karisson S. *Acta Polym.*, **46**, 114 (1995)
41. Bastioli C. In *Degradable Polymers. Principles and Application*. (Eds G.Scott, D.Gilead). Chapman and Hall, London, 1995. P. 112
42. Айзенштейн Э. М., Исаева В. И., Соболева О. Н. Хим. волокна. - 1997. - № 5. - С. 3-13.
43. Koslowski H.J. *Chem. Fibers Int.*, №5, October 2005, s. 266.
44. Международные новости пластмасс. - 2006. - №1-2. - С. 20.
45. RCC.news.ru/Полимеры - от 01.03.2006.
46. RCC.news.ru/Полимеры - 07.02.2006.
47. Евразийский химический рынок. - 2005. - № 5. - С. 34.
48. Textilemarket.ru 03.12.2005

49. Man-Made Fiber, Year Book 2004./-August 2004, s.36-37.
50. RCC.news.ru - от 21.04.2006.
51. The Chemical Journal. - 2005. - №6-7. - С.43.
52. Gumargalieva K.Z., Zaikov. G.E. *Int. J. Polym. Mater.*, 35, 179 (1997).
53. Day M., Shaw K., Cooney D. *J. Environ. Polym. Degrad.*, 2, 121 (1994).
54. Albertsson A.-C., Karlsson S. *Chem. Technol. Biodegrad. Polym.*, 7 (1994).
55. Calmon-Decriaud A., Bellon-Maurel V., Silvestre F. *Adv. Polym. Sci.*, 135, 207 (1998).
56. Swift G.. *In Biodegradable Plastics and Polymers.* (Eds Y. Doi, K. Fukuda). Elsevier, Amsterdam, 1994. - P. 228.
57. Timmins M.R.. W.Lenz. R. *Trends Polym. Sci.*, 2, 15 (1994).
58. Lorcks J.. *Polym. Degrad. Stab.*, 59, 245 (1998).
59. Beach E.D., Boyd R., Uri N.D.. *Sci. Total Environ.*, 175, 219 (1995).
60. Day M., Shaw K., Cooney D., Wafts J., Harrigan B. *J. Environ. Polym. Degrad.*, 5, 137 (1997).
61. Chapman G.M. *ACS Symp. Ser.*, 575, 29 (1994).
62. Griffin G.J.L.. *Chem. Technol. Biodegrad. Polym.*, 18 (1994).
64. Albertsson A.-C., Karisson S. *Acta Polym.*, 46, 114 (1995).
65. Bastioli C. *In Degradable Polymers. Principles and Applicatio* (Eds G.Scott, D.Gilead) Chapman and Hall, London, 1995. - P. 112.
66. Васнев В.А. *Высокомогл. соединения*, 39Б, 2073 (1997).
67. Vikman M., Itavaara M., Poutanen K. *J. Environ. Polym. Degrad.*, 3, 23 (1995).
68. Urstadt S., Augusta J., Muller R.-J., Deckwer W.-D. *J. Environ. Polym. Degrad.*, 3, 121 (1995).
69. Kleeberg I., Hetz C., Kroppenstedt R.M., Muller R.-J., Deckwer W.-D. *Appl. Environ. Microbiol.*, 64, 1731 (1998).
70. Shogren R.L., Jasberg B.K. *J. Environ. Polym. Degrad.*, 2, 99 (1994).
71. Blanshard J.M.W. *In Starch, Properties and Potential.* (Ed. T.Galliard). Wiley, New York, 1987. P. 16.
72. Poutanen K., Forssel P. *Trends Polym. Sci.*, 4, 128 (1996).
73. Durrani C. M., Donald A. M. *Polym. Gels Networks.* 3, 1 (1995).

74. Robin J.P., C.Mercier, Charbonniere R., Guilbot A. *Cereal Chem.*, 51, 389 (1974).
75. Блюм Т., Десланде И., Маршесо Р., Сундаррайн П. Вода в полимерах / Ред. С-Роулэнд. - М.: «Мир», 1984. - 263 с.
76. Cairns P., Bogracheva T.Ya., G.Ring S. et all. / *Carbohydr. Polym.*, 32, 275 (1997).
77. Van Soest J.J.G., Tournois H., Dewit D., Vliegthart J.F.G. *Carbohydr. Res.*, **279**, 201 (1995).
78. Benczedi D., Tomka I., Escher F. *Macromolecules*, 31, 3055 (1998).
79. Galliard T., Bowler P. In *Starch, Properties and Potential*. (Ed. T. Galliard). Wiley, New York, 1987. P. 55.
80. D. J.Gallant, B. Bouchet, P. M. Baldwin. *Carbohydr. Polym.*, **32**, 177 (1997).
81. Ciesielski W., Tomasik P. *Carbohydr. Polym.*, 31, 205 (1996).
82. Li S., Tang J., Chinachotti P. *Polym J. Sci.*, Part B, *Polym. Phys.*, **34**, 2579 (1996) 31. A.I. Suvorova, I.S. Tyukova, E.I. Trufanova. In IUPAC Symposium on Molecular Architecture for Degradable Polymer. (Abstracts of Reports). Stockholm, 1997. P. 128.
83. Bikiaris D., Prinios J., Panayiotou C. *Polym. Degrad. Slab.*, 58, 215 (1997).
84. Arvanitoyannis I., Kolokuris I., Nakayama A, Aiba S.. *Carbohydr. Polym.*, 34,291 (1997).
85. Coffin. D. R., Fishman M. L. *Agric. Food Chem.*, 41, 1192 (1993).
86. Coffin. D. R., Fishman M.L. *J. Appl. Polym. Sci.*, 54, 1311 (1994).
87. Fishman M. L, Coffm D. R., Unruh J.J., Ly T. J. *Mucromoi ScL, Pare Appl. Chem.*, A33, 639 (1996).
88. Psomiadou E.. Arvanitoyannis I., Yamamoto N. *Carbohydr. Polym.*, 31,193 (1996).
89. Краус С. В., Пешехонова А. Л., Сдобникова О. А., Самойлова Л. Г. *Хранение и перераб. сельхозсырья*, 6, 11 (1996).
90. Mayer J. M., Elkm G. R., Buchanan Ch. M. et all. *ScL, Pure Appl. Chem.*, A32, 775 (1995).
91. Suvorova A.L, Trufanova E.I. In *The MRS-96 Spring Meeting*. (Abstracts of Reports). San Francisco, 1996. - 423 p.
92. Suvorova A. L, Tyukova I. S., Trufanova E. I. *Environ. Polym. Degrad.*, 7, 35 (1999).

93. *Suvorova A.I., Tyukova I.S., Trufanova E.I.* In The 5th International Science Conference «Biodegradable Plastics and Polymers». (Abstracts of Reports). Stockholm, 1998. - 105 p.

94. *Reis R.L., Cunha A.M., Allan P.S., Bevis. M.J.* Adv. Polym. Technol. 16, 263 (1997).

95. *M. Scandola, L. Finelli, B. Sarti, J. Mergaert, J. Swings, K. Ruffieux, E. Wintermantel, J. Boelerts, B. de Wilde, W.-R. Muller, A. Schafer, A. B. Fink, H. G. Bader.* Macromol. Sci., Pure Appl. Chem., A35, 589 (1998)

96. *C. Bastioli, A. Cerutti, L. Guanella, G. C. Romano, M. Tosin.* J. Environ. Polym. Degrad., 3, 8! (1995)

97. *C. Bastioli.* Polym. Degrad. Stab., 59, 263 (1998)

98. *R.L. Shogren.* Carbohydr. Polym., 29, 57 (1996)

99. *H.J. Liu, L. Ramsden, H. Corke.* Carbohydr. Polym., 34, 283 (1997)

100. *C. Fringant, J. Desbrieres, M. Rinaudo.* Polymer, 37, 2663 (1996)

101. *L. L. Zhang, X. M. Deng, S. J. Zhao, Z. I. Huang.* Polym. Int., 44, 104 (1997).

102. *M. Bhattacharya, R. S. Singhal, P. R. Kulkarni.* Carbohydr. Polym. 31, 79 (1996).

103. *I. Arvanitoyannis, A. Nakayama, S. Aiba.* Carbohydr. Polym., 36, 105 (1998)»

104. *S. Thiebaud, J. Aburto, I. Alric, E. Borredon, D. Bikiaris, J. Prinós, C. Panayiotou.* J. Appl. Polym. Sci., 65, 705 (1997).

105. *B. G. Kang, S. H. Yoon, S. H. Lee, J. E. Yie, B. S. Yoon, M. H. Suh.* J. Appl. Polym. Sci., 60, 1977 (1996).

106. Журнал «Полимеры-Деньги»

107. Куликова М., [www.MarketPublishers.ru](http://www.MarketPublishers.ru)

108. Международной ассоциация биоразлагаемых полимеров IBAW

109. *B. П. Буряк* Biopolymers - the Present and the Future [unipack.ru](http://unipack.ru)

110. Компания «Пластавтоматик»

111. LiveScience <http://www.membrana.ru/lenta/?7645>

112. FNT <http://foodnewstime.ru/newsFull.id-371.html>

113. [http://www.plastinfo.ru/information/news/3354\\_09.04.2007/](http://www.plastinfo.ru/information/news/3354_09.04.2007/)

114. Discovery News (информация [www.colesa.ru](http://www.colesa.ru)).