

POLYMERS AND ENVIRONMENT

A. B. ZEZIN

The modern trends in creation of polymers and polymeric materials that are not adverse for the environment are discussed. Particular attention is paid to the synthesis and properties of biodegradable polymers.

В статье рассмотрены современные тенденции создания полимеров и изделий из них, не наносящих вреда окружающей среде. Специальное внимание уделено синтезу и свойствам биологически разрушаемых полимеров.

© Зезин А.Б., 1996

ПОЛИМЕРЫ И ОКРУЖАЮЩАЯ СРЕДА

А. Б. ЗЕЗИН

Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

Нынешнее поколение людей убедилось наконец в том, что окружающая нас среда — земля, вода и воздух не обладают бесконечным иммунитетом против химической эксплуатации. И хотя сегодня еще проявляется беспечное и неосторожное обращение с природой, люди уже начали понимать и по-новому оценивать катастрофические последствия этого.

Необходимые спутники цивилизации, такие, как тепловые электростанции, построенные в городах в относительно недавнем прошлом, оставили нам опасное наследство. Сейчас нам понятна потенциальная опасность такого привычного продукта, как асбест, который раньше считали не опасным и даже полезным. Раньше неоправданно считали, что природа способна служить резервуаром для хранения огромных количеств вредных продуктов. Соответственно широко использовали методы захоронения в земле различных отходов и считали, что это безопасно и надежно. Теперь мы убеждаемся, что это ложный путь, позволяющий лишь отсрочить решение острых проблем и переложить их на плечи последующих поколений.

К каким же последствиям приводит загрязнение, например, земли? В первую очередь к прямому сокращению естественной среды обитания живых существ. Во-вторых, загрязнение какого-то района создает опасность для соседних с ним территорий из-за миграции загрязнений, например, через подпочвенные водоносные горизонты. В-третьих, загрязнение воздуха вредными газами, включая метан и двуокись углерода, создающую парниковый эффект, может привести к глобальным изменениям окружающей среды.

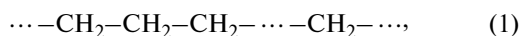
Современная стратегия в решении экологических проблем, связанных с загрязнением земли, заключается в восстановлении хозяйственной деятельности на загрязненных территориях, а не в непрерывном освоении все новых чистых территорий. Экология — наука об отношениях растительных и животных организмов и их сообществ между собой и с окружающей средой. В XX веке в связи с усилившимся воздействием человека на природу экология приобрела особое значение как научная основа рационального природопользования и охраны живых организмов. Даже если загрязненные земли не могут по объективным причинам использоваться для хозяйственной деятельности, крайне важно, чтобы общество располагало возможностями

установить и количественно оценить степень риска для живой природы и здоровья людей, сопряженного с наличием таких участков. В любом случае необходимо создавать и совершенствовать безопасные, эффективные и благоприятные для окружающей среды технологии, предназначенные для устранения опасности в момент ее возникновения или для устранения ее последствий. При этом не должно происходить перемещения опасных загрязнений с одного места на другое.

Очевидно, что развитие эффективных технологий восстановления загрязненных земель, рассчитанных на длительную перспективу, зависит от сложного сочетания различных факторов, таких, как законодательная деятельность, политические инициативы, общественное мнение и подходящие технологии. Здесь мы коснемся технологического аспекта, который предполагает объединение усилий ученых различных областей, инженеров и технологов.

Почему имеет смысл обсуждать эти проблемы охраны окружающей среды в связи с производством и применением полимеров? По крайней мере по двум серьезным причинам. Во-первых, объемы производства полимеров во всем мире огромны, а отслужившие свой срок изделия из полимеров попросту выбрасываются и представляют собой угрозу для окружающей среды. Во-вторых, сегодня специально синтезируют и производят полимеры, которые практически незаменимы как исключительно эффективные средства для решения разнообразных проблем, связанных с экологией.

Масштабы первой из проблем, связанной с опасностью полимеров для окружающей среды, можно представить, если принять во внимание, что мировое производство одного из наиболее распространенных и доступных полимеров — полиэтилена достигает сегодня десятков миллионов тонн в год. Гигантские молекулы этого полимера, называемые макромолекулами, построены из метиленовых $-\text{CH}_2-$ групп:

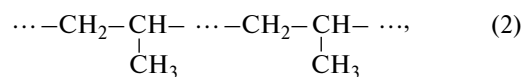


объединенных в линейные цепи.

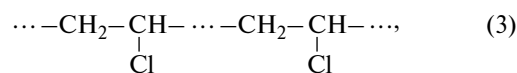
Число фрагментов $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, называемых мономерными звеньями, изменяется для промышленно производимых полимеров этилена от 1000 до 10000. Значительное количество полиэтилена перерабатывается в пленочные материалы, с которыми мы встречаемся в быту на каждом шагу. В первую очередь это упаковочные материалы — пакеты и сумки для продуктов. Это также различные контейнеры для хранения разнообразных жидкостей — от воды до минеральных масел, например для моторных масел, или смесей воды и этиленгликоля, используемых в качестве охлаждающих и незамерзающих жидкостей в современных автомобилях.

Отслужившие свой срок, выполнившие свои функции загрязненные пакеты и контейнеры выбрасываются. Каждый из нас практически ежедневно видит эти выброшенные и ставшие бесполезными вещи в своем доме, на улице, за городом, например в лесу. Они не только создают неудобства в обыденной жизни, но и наносят вред окружающей природе, замусоривая землю и препятствуя росту растений из-за нарушения воздухо- и влагообмена в почве.

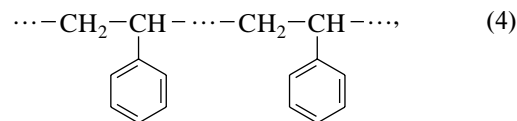
При указанных масштабах производства только полиэтилена, производимого за год, вполне хватило бы, чтобы покрыть пленкой толщиной 50 микрометров, 0,05 мм (это типичная пленка), территорию, равную Франции, а если учесть накопленные за последние 5 лет отходы, то и всю Европу. Если же добавить сюда и другие крупнотоннажные полимеры, такие, как полипропилен



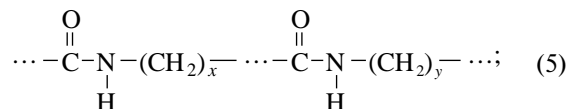
поливинилхлорид



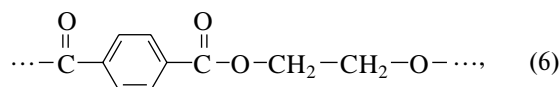
полистирол



полиамиды общей формулы



полиэфиры, например полиэтилентерефталат



известный в нашей стране как лавсан, каучуки и резины и многие другие, то общее количество отходов индустрии полимеров многократно возрастет.

Проблема усугубляется тем, что промышленные синтетические полимеры, получаемые полимеризацией реакционноспособных соединений — мономеров, от названий которых происходят названия большинства полимеров, являются весьма устойчивыми химическими соединениями. Многие из них, такие, как полиэтилен, способны выдерживать воздействие солнечного излучения и кислорода воздуха в совокупности с воздействием тепла и влаги в природных условиях в течение десятков лет без заметного химического разрушения. Другие, например полипропилен, подвергаются разрушению. Его

легко заметить по ухудшению механической прочности пленки, которая после пребывания на воздухе в течение лета растрескивается. Тем не менее фрагменты изделий из этого полимера также сохраняются в окружающей среде и загрязняют ее в течение многих лет.

Какие же подходы используют для борьбы с загрязнением природы, связанным с производством полимеров? Во-первых, это уничтожение отработавших и выброшенных полимеров. Казалось бы, что самым естественным могло бы быть окисление этих органических веществ при высоких температурах или попросту их сжигание. Однако при этом уничтожаются в принципе ценные вещества и материалы. Продуктами сжигания в лучшем случае являются вода и углекислый газ, а это значит, что не удастся вернуть даже исходных мономеров, полимеризацией которых получали уничтожаемые полимеры. Кроме того, как уже говорилось выше, выделение в атмосферу больших количеств углекислого газа CO_2 приводит к глобальным нежелательным эффектам, в частности к парниковому эффекту. Но еще хуже, что при сжигании образуются вредные летучие вещества, которые загрязняют воздух и, соответственно, воду и землю. В случае поливинилхлорида — это разнообразные низкомолекулярные хлорированные органические вещества, отличающиеся высокой токсичностью, в том числе канцерогенностью, то есть способностью вызывать онкологические заболевания. Образуется и газообразный хлористый водород, который, растворяясь в воде, дает соляную кислоту. В этом любой убеждается на собственном опыте, когда в костер попадает кусок пленки из этого полимера или пустая пластиковая бутылка, например из-под растительного масла. При этом у окружающих першит в горле, а во рту ощущается кислый привкус. Даже сжигание полиэтилена, макромолекулы которого состоят из атомов углерода и водорода, продуктами сжигания которого являются вода и углекислый газ, совсем небезопасно. Не говоря уже о многочисленных добавках, в том числе красителей и пигментов, в окружающую среду выделяются разнообразные соединения, включающие тяжелые металлы, используемые в качестве катализаторов при синтезе полиэтилена, крайне вредные для здоровья людей. Конечно, отходы полимеров, несмотря на это, отчасти уничтожают сжиганием, улавливая образующиеся летучие вредные вещества. Однако это сильно удорожает их уничтожение. Именно это обстоятельство приводит к удорожанию и самих полимеров, в стоимость которых включают и затраты на их уничтожение.

Значительно более перспективным и разумным способом снижения загрязнения окружающей среды полимерами является вторичная переработка отслуживших свой срок полимеров и изделий из них. Проблема эта, однако, не столь проста, как может показаться на первый взгляд, хотя бы уже пото-

му, что мы имеем дело, как правило, с грязными отходами, которые включают, например, частицы песка. Это исключает возможность применения высокопроизводительного и высокотехнологичного оборудования, используемого при первичной переработке исходных полимеров. Это оборудование просто быстро вышло бы из строя из-за абразивного воздействия твердых частиц минерального происхождения. Но даже при переработке, если она возможна в принципе, получаются “грязные” изделия, товарный вид и потребительские свойства которых не могут конкурировать с первичными изделиями. Здесь, правда, есть возможность использовать продукты вторичной переработки по другому назначению, предполагающему существенно пониженные требования. В частности, загрязненные изделия из полиэтилена могут быть переработаны в пластины толщиной в несколько миллиметров для применения в качестве кровельного материала, имеющего ряд неоспоримых преимуществ перед традиционными, таких, как низкая плотность, а значит, малый вес, гибкость и коррозионная стойкость, а также низкая теплопроводность, а значит, хорошие теплоизолирующие свойства.

Наибольшие успехи в этом достигнуты при вторичной переработке крупнотоннажных изделий из каучуков, например шин, в том числе автомобильных. Их приготавливают из вулканизированных каучуков, наполненных сажей, содержание которой в шинах, имеющих из-за этого черный цвет, достигает 40% по весу. По истечении срока эксплуатации такие шины не выбрасывают, а дробят, получая крошку. Дробление при помощи недорогого оборудования позволяет получить крупные частицы, размеры которых достигают одного миллиметра и более. Эти крупные частицы добавляют в материалы для покрытия дорог, что значительно улучшает их механические характеристики и долговечность. Специальные машины позволяют получать тонкие дисперсии, частицы которых имеют размер около 0,01 миллиметра. Эту крошку добавляют в каучуки при производстве новых шин, значительно экономя сырье. При этом качество полученных таким образом шин практически не уступает исходным. Такой подход позволяет одновременно заметно снизить вред для окружающей среды из-за ее замусоривания бесполезными изделиями и в то же время значительно экономить расход каучуков, получаемых либо полимеризацией продуктов переработки нефти, либо из латексного сока деревьев гевеи.

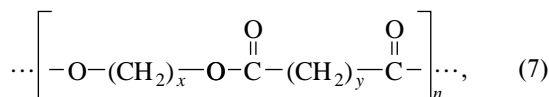
В последние годы возникли и начали практически реализовываться новые идеи синтеза “экологически чистых” полимеров и изделий из них. Речь идет о полимерах и материалах из них, способных более или менее быстро разлагаться в природных условиях. Заметим при этом, что все биологические полимеры, то есть полимеры, синтезируемые

растениями и живыми организмами, к числу которых относятся в первую очередь белки и полисахариды, в той или иной степени подвержены разрушению, катализаторами которого являются ферменты. Здесь соблюдается принцип: что создает природа, то она способна разрушить. Если бы этот принцип не срабатывал, то те же полимеры, в огромных количествах производимые микроорганизмами, растениями и животными, после их гибели оставались бы на земле. Такое трудно даже себе представить, ибо это была бы фантастическая мировая свалка трупов всех существовавших на земле организмов. К счастью, этого не происходит, и высокоэффективные биологические катализаторы – ферменты – делают свое дело и успешно справляются с этой задачей.

Совсем другое дело синтетические полимеры, поскольку они являются для окружающей нас природы совсем недавно появившимися пришельцами, и она еще не выработала эффективных средств и механизмов их разложения. Можно в лучшем случае

рассчитывать, что некоторые ферменты, ответственные за быстрое и избирательное разрушение природных органических веществ, будут делать то же самое и в отношении синтетических полимеров, в состав которых входят соответствующие функциональные группы. Конечно, эффективность действия природных катализаторов будет многократно снижена.

К синтетическим полимерам, склонным к био-разложению, относятся сложные полиэфиры, формула звена которых приведена ниже:



где $x = 2, y = 2$;

$x = 2, y = 7$;

$x = 10, y = 1$;

$x = 6, y = 8$.

Число звеньев в цепи полимеров n , называемое степенью полимеризации, составляет приблизительно 100.

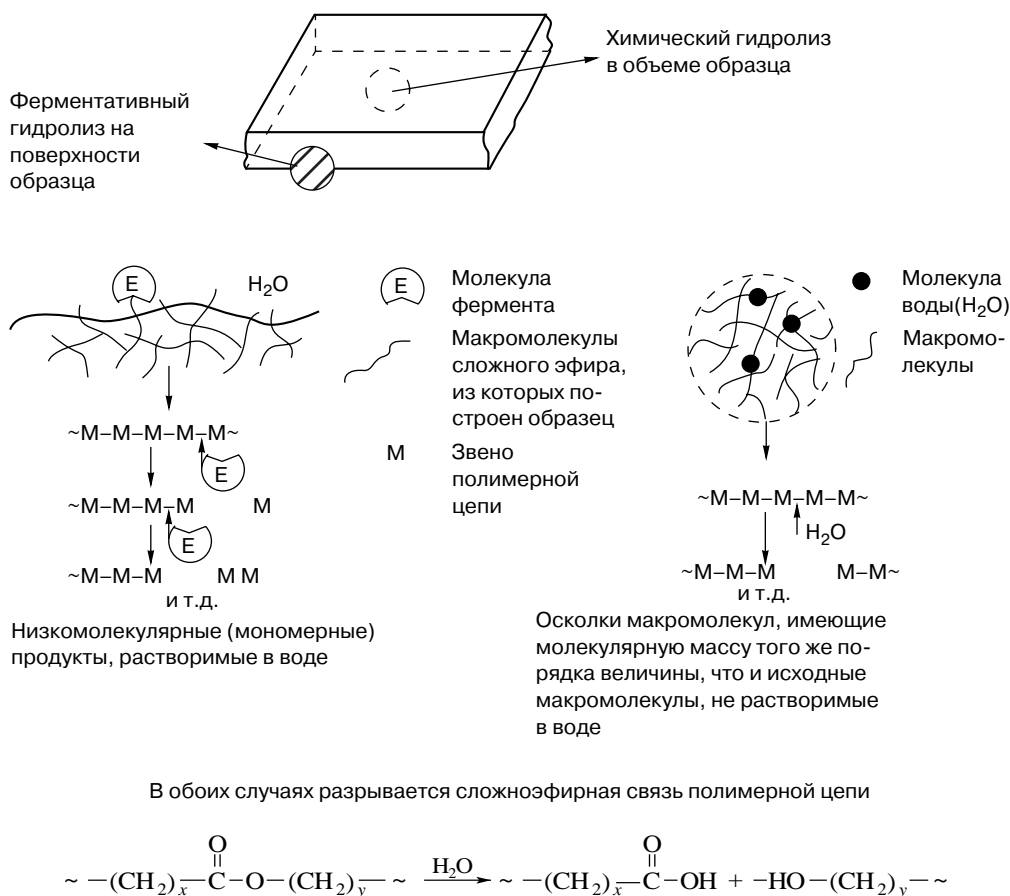
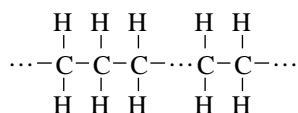


Рис. 1. Химическое и ферментативное расщепление образца полимера.

Если эти полимеры закопать в землю на четыре недели, а затем извлечь и взвесить, то окажется, что их вес уменьшается в среднем на 20%. Это характерно для катализируемого ферментами гидролиза, продуктами которого являются низкомолекулярные вещества, растворимые в воде и диффундирующие в окружающее образец пространство. Этот процесс протекает на поверхности твердого образца, поскольку ферменты, будучи белками, то есть природными полимерами, не способны проникать в объем образца полиэфира, который приготавливают в форме пленки (рис. 1). Источником таких ферментов служат грибки, обитающие в почвах. Одновременно с этим в объеме образца протекает и химический гидролиз, то есть разрушение сложноэфирных связей полимерных цепей молекулами воды, способными проникать внутрь образца полимера. Этот процесс сопровождается разрывом цепей в любом месте с равной вероятностью. В результате химического разрушения образуются осколки цепей, имеющие молекулярную массу (или степень полимеризации) того же порядка величины, что и исходные макромолекулы, и неспособные растворяться в воде. В результате наблюдается уменьшение молекулярной массы полимера и ухудшение механических свойств образца (см. рис.1)

В том случае, если в полимерной цепи нет “слабых связей”, способных расщепляться ферментами или подвергаться химическому разрушению в природной среде, дело обстоит гораздо сложнее. Типичный пример такого рода — полиэтилен, цепи которого образованы атомами углерода



Этот полимер, если его степень полимеризации превышает $n = 20 - 30$, не подвергается расщеплению ферментами и не используется в пищу микроорганизмами. В то же время известно, что короткие цепи полиэтилена с $n < 20$ в действительности служат пищей (субстратами) для определенной группы микроорганизмов, насчитывающей более 100 разновидностей. Такой процесс с точки зрения химии представляет собой последовательные химические превращения, катализаторами каждого из которых является определенный фермент, E_i . Это показано на схеме 1. Предполагается, что в результате превращений образуется уксусная кислота, которая и используется микроорганизмами как пища и исходный строительный материал. Ясно, что если осуществить разрушение высокомолекулярного полиэтилена, используемого для получения разнообразных материалов и имеющего степень полимеризации $n > 1000$, на более короткие фрагменты с $n \leq 20$, то дальнейшее расщепление его могут осуществлять микроорганизмы, обитающие в природной среде.

Для того чтобы длинная цепь полиэтилена в природных условиях могла расщепляться на относительно короткие фрагменты, в нее при синтезе полимера вводят “слабые связи”, которые под действием солнечного света, его коротковолновой составляющей, называемой ультрафиолетовой, в присутствии кислорода и влаги атмосферы способны разрушаться с заметной скоростью. На схеме 2 показан один из примеров таких превращений. Образующиеся в результате химического разрушения фрагменты способны, в свою очередь, подвергаться биоразрушению, показанному на схеме 1.

Сейчас разработаны и другие приемы, позволяющие получать биоразрушаемые полимерные материалы, не требующие вмешательства в процесс синтеза макромолекул. Другие подходы опираются на получение смесей из устойчивых полимеров, как, например, полиэтилен, и биоразлагаемых, например, как хорошо известный крахмал. Если ввести в такую смесь на стадии переработки полиэтилена в изделия достаточное количество крахмала, то он будет разлагаться микроорганизмами при попадании материала в почву. При этом в изделии (пленке) будет оставаться полиэтилен, который диспергируется на мелкие частицы и исчезает.

Очевидно, что наилучшим решением проблемы экологически чистых полимерных материалов было бы использование природных полимеров, для разрушения которых природой выработаны эффективные механизмы. Такие полимеры в избытке

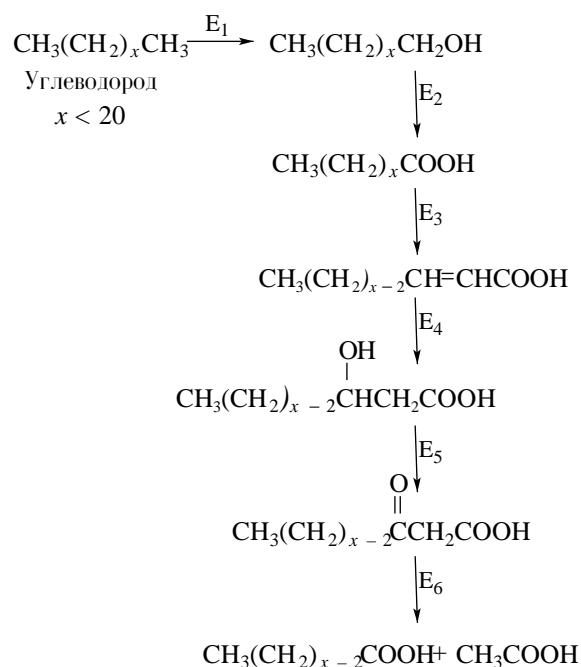
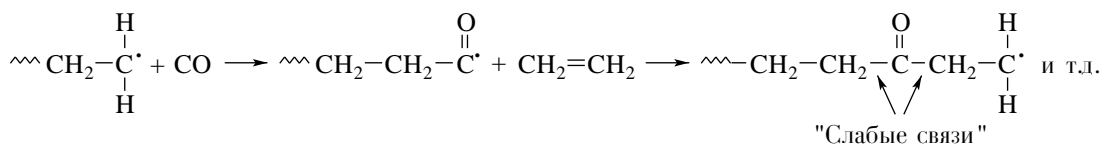
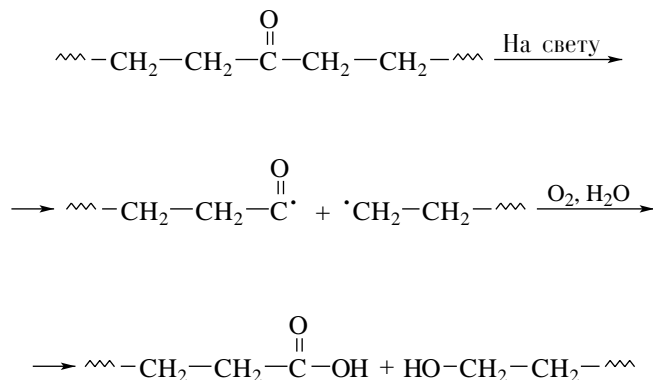


Схема 1. Ферментативное расщепление углеводорода.

Включение кето-групп в цепь полиэтилена путем введения окиси углерода CO в полимеризующуюся систему:



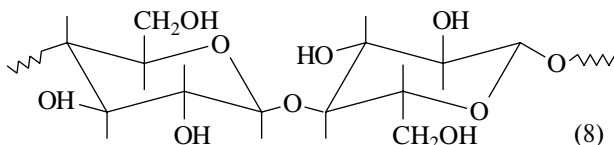
Разрушение слабой связи под действием ультрафиолетового излучения в присутствии атмосферного кислорода O₂ и влаги H₂O:



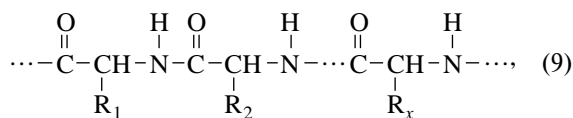
Короткие продукты химического расщепления длинной полимерной цепи подвергаются последующему ферментативному расщеплению, показанному на схеме 1.

Схема 2. Синтез и химическое разрушение модифицированного полиэтилена.

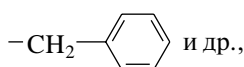
находятся в растениях и в живых организмах. В первом случае это хорошо известная целлюлоза



полимер высокой молекулярной массы, из которого примерно на половину состоит древесина. В случае живых систем – это главным образом белки – полимеры α-аминокислот. В их цепях в строго определенном для каждого вида белка порядке и количестве расположены остатки α-аминокислот, число которых составляет сотни и тысячи. Цепи белков включают более двадцати разновидностей α-аминокислот:



где R₁, R₂, ..., R_x = -H, -CH₃, $-\underset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}-$,



всего около двадцати различных заместителей R. Широко известными полимерными материалами,

построенными из белков, являются шерсть, шелк, кожа. Как целлюлоза, так и шерсть, попадая в окружающую среду, подвергаются химическому разрушению, а также разлагаются и используются в пищу различными микроорганизмами, например бактериями и грибами, являющимися неотъемлемыми компонентами "живой" почвы. Иными словами, они являются биоразлагаемыми веществами. Биоразрушение – это химическое расщепление, вызываемое биохимическими реакциями, в первую очередь катализируемыми ферментами, которые синтезируют микроорганизмы. Эти реакции могут проходить как в присутствии, так и в отсутствие кислорода воздуха. Однако эти природные полимеры не могут заменить широкого ассортимента современных синтетических полимеров.

Поэтому ученые непрестанно ищут возможности расширить количество полимеров, синтезируемых живой природой. Заметим, что, помимо "экологической чистоты" таких полимеров, они обладают несомненными преимуществами перед синтетическими, поскольку получаются из так называемого "возобновляемого сырья" – растений и живых организмов, которые непрерывно воспроизводятся, в то время как синтетические полимеры получают из продуктов переработки нефти, а ее запасы на земле ограничены.

Поиски новых полимерных материалов природного происхождения в последние годы привели к очевидным успехам. Удалось обнаружить бактерии,

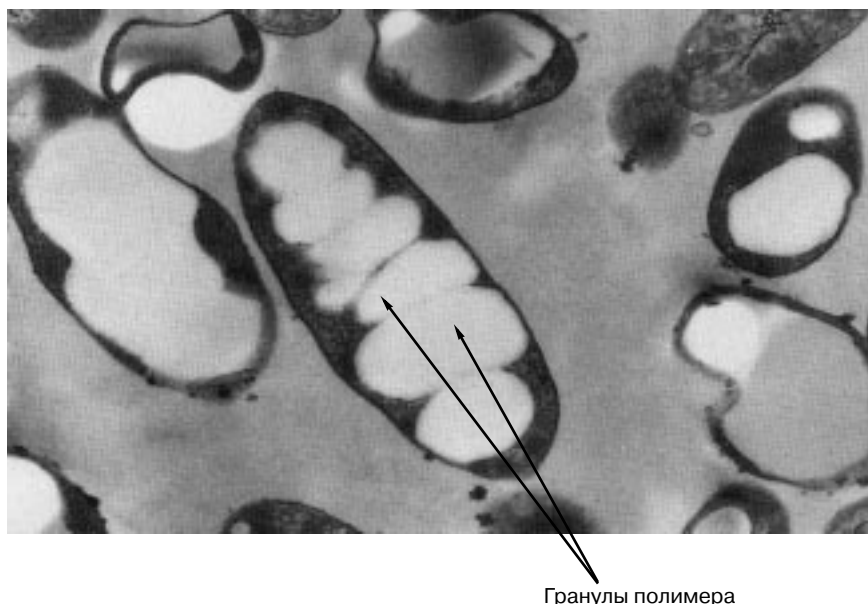
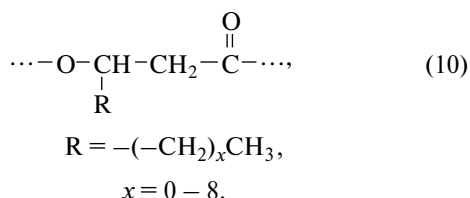


Рис. 2. Электронная микрофотография бактерии, которая содержит гранулы полиамида. Увеличено в 100000 раз. При печати уменьшено в 2 раза.

живущие в почве и способные синтезировать полимеры в качестве внутриклеточного резервного материала. Весьма перспективными среди таких полимеров являются полиамиды общей формулы



Свойства этих полиамидов в зависимости от длины боковой группы $-\text{R}$ изменяются от характерных для жестких пластиков при малых x до типичных каучуков при больших x . В этих пределах можно тонко изменять свойства полимеров, смешивая в одной и той же макромолекуле звенья, имеющие различные боковые группы $-\text{R}$. Для того чтобы бактерии, синтезирующие такие полимеры, включали в их цепи различные группы $-\text{R}$ в заданном соотношении, нужно правильно составлять рацион питания бактерий. Сейчас микробиологи научились это делать.

Для чего же бактерии синтезируют полимеры? Оказывается, что они заготавливают их впрок, если поставить их в “тяжелые” условия, в которых они вынуждены изо всех сил бороться, чтобы выжить. Если условия жизни бактерий нормальные, то они используют широкую гамму органических веществ, перерабатывая их для производства необходимой для жизни энергии и создания материалов и ве-

ществ, необходимых для строительства клеток, и ничего не заготавливают впрок. Если же этим бактериям подсушить неподходящую пищу, то они начнут наработывать рассмотренные выше полимеры и откладывать их внутри клетки. Гранулы полимера внутри таких клеток легко обнаружить в электронном микроскопе (рис. 2).

После разрушения клеток находящийся в них полимер отделяют от клеточной массы и перерабатывают. Очень важно, что такие бактериальные полиамиды можно перерабатывать в пленки, волокна и изделия, используя то же оборудование, что и для переработки обычных синтетических полимеров. При этом легко заставить одни и те же бактерии производить широкую гамму полимерных продуктов с заданными свойствами. В настоящее время во всех развитых странах созданы промышленные ферментеры, то есть аппараты, в которых выращивают бактерии в промышленных масштабах.

Как же распоряжается сама бактерия с накопленным полимером и когда она это делает? Бактерия потребляет этот полимер в пищу в качестве субстрата, когда в окружающей среде уже не может найти пищи. Она подвергает этот резервный полимер ферментативному расщеплению и использует продукты гидролиза в качестве источника энергии и пищи для того, чтобы выжить. В окружающей нас среде, в том числе в почве, живет множество микроорганизмов, выделяющих ферменты, способные, как и внутриклеточные, расщеплять бактериальные полиамиды. Поэтому отработавшие свой срок и выброшенные изделия из

этих полимеров подвергаются в природе полному биологическому разрушению.

Этот путь производства полимеров и материалов в больших объемах, по-видимому, будет наиболее перспективным, по крайней мере по двум важнейшим причинам. Первая причина связана с использованием возобновляемых ресурсов для синтеза промышленных полимеров, а вторая – с их способностью к полному биологическому разрушению в природных условиях, которое не сопровождается выделением вредных веществ в окружающую среду.

* * *

Александр Борисович Зезин, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией полиэлектролитов и биополимеров кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета МГУ. Читает общий курс “Высокомолекулярные соединения” для студентов биологического факультета МГУ и специальный курс “Полиэлектролиты” для студентов химического факультета МГУ. Автор 200 оригинальных работ и обзорных работ, значительная часть которых (~30%) опубликована в международных журналах. Автор 30 изобретений и патентов.