

ISSN 0021-3411

ИЗВЕСТИЯ  
ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

# ФИЗИКА

ФИЗИКА ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ЧАСТИЦ И ТЕОРИЯ ПОЛЯ

ФИЗИКА ПОЛУПРОВОДНИКОВ И ДИЭЛЕКТРИКОВ

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

ФИЗИКА МАГНИТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ

КВАНТОВАЯ ЭЛЕКТРОНИКА

ФИЗИКА ПЛАЗМЫ

12/3·2013

ИЗДАНИЕ  
ТОМСКОГО ГОСУНИВЕРСИТЕТА

УДК 579.66

Т.Г. ВОЛОВА

**СИНТЕЗ БИОРЕЗОРБИРУЕМЫХ ПОЛИМЕРОВ. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА<sup>1</sup>**

Показана актуальность исследований, ориентированных на разработку процессов производства экологически чистых и разрушаемых в окружающей среде полимерных материалов нового поколения. Синтезирована линейка полигидроксиалканоатов и выполнено сравнительное исследование физико-химических свойств. Не обнаружено зависимости величины молекулярной массы и полидисперсности полигидроксиалканоатов от их химического строения. Показано, что на температурные характеристики и степень кристалличности полигидроксиалканоатов влияют химический состав мономеров и их количественное содержание в полимере. Включение в цепь поли(3-гидроксибутирата) звеньев 4-гидроксибутирата, 3-гидроксиивалерата или 3-гидроксигексаноата снижает температуры плавления и термической дегградации относительно этих величин у гомогенного поли(3-гидроксибутирата) ((175±5) и (275±5) °С соответственно), и эти изменения тем более значительны, чем выше содержание в цепи поли(3-гидроксибутирата) второго мономера. Степень кристалличности сополимерных полигидроксиалканоатов в целом ниже, чем у поли(3-гидроксибутирата) ((75±5) %); выраженность влияния на соотношение аморфной и кристаллических фаз у сополимерных образцов усиливается в ряду 3-гидроксиивалерат→3-гидроксигексаноат→4-гидроксибутират. Получены образцы с различными свойствами, от жестких термопластов до конструкционных эластомеров.

*Ключевые слова:* биополимеры, мономеры, полигидроксиалканоаты, структура, свойства.

**Введение**

Синтетические полимерные материалы стали неотъемлемой частью современной жизни, однако их применение создает ряд проблем. Синтетические полимеры получают из невозобновляемых ресурсов, и их накопление ведет к загрязнению окружающей среды и создает глобальную экологическую проблему. Объемы выпуска синтетических пластмасс, главным образом полиолефинов (полиэтилена и полипропилена), получаемых в процессах нефтеоргсинтеза, огромны и к настоящему моменту приближаются к 300 млн т в год [1, 2]. При этом около 60 % всех пластиков используются для упаковки; до 40 % «упаковочного» пластика расходуется для упаковки продуктов питания и розлива напитков. Основная часть изделий из синтетических пластиков скапливается на свалках, так как повторной переработке в развитых странах подвергается не более 16–20 %. Для очистки окружающей среды от пластмассовых отходов применяют в основном захоронение и существенно в меньших объемах – утилизацию. Захоронение пластмассовых отходов – это перекладывание проблем на плечи будущих поколений. Сегодня под полигоны и свалки твердых бытовых отходов ежегодно отчуждается до 10 тыс. га земель, в том числе плодородных, изымаемых из сельскохозяйственного оборота. Помимо глобальной экологической проблемы, необходимость перехода на разрушаемые пластики, получаемые из возобновляемых источников, диктуется экономической ситуацией, так как до 98 % мирового объема полимерных материалов производится из не возобновляемого ископаемого сырья – нефти и газа, запасы которых истощаются.

Применение синтетических полимерных материалов из нефти и ее производных – это не только глобальная экологическая проблема и возрастание расходов на их утилизацию, но также и обоснованное беспокойство в связи с негативным влиянием на здоровье населения. Сравнительно недавно установлено, что ряд материалов, используемых, в частности, для производства пластиковых контейнеров, может стать причиной возникновения серьезных заболеваний, включая онкологические. Это связано с использованием бисфенола-А при изготовлении синтетической упаковки. Согласно приблизительным подсчетам, каждый год во всем мире для упаковки пищевых продуктов и напитков производится 2,8 млн т бисфенола.

<sup>1</sup> Работа выполнена в рамках мегапроекта «Биотехнологии новых биоматериалов: инновационные биополимеры и изделия для биомедицины» по постановлению Правительства РФ № 220 от 09.04.2010 г. для государственной поддержки научных исследований, проводимых под руководством ведущих учёных в Российских образовательных учреждениях высшего профессионального образования (доп. соглашение № 1 от 15.02.2013 г. к договору № 11.G34.31.0013).

Радикальным решением проблемы «полимерного мусора», по мнению специалистов [2], является создание и освоение широкой гаммы полимеров, способных при соответствующих условиях биodeградировать на безвредные для живой и неживой природы компоненты. Именно биоразлагаемость высокомолекулярных соединений и будет тем приоритетным направлением, которое позволит исключить значительное число проблем «пластмассового мусора», возникающего при использовании полимерной тары и других изделий из полимеров.

### **Синтез разрушаемых биопластиков – актуальные направления исследований**

Оценка сложившейся ситуации по разработке и освоению биodeградируемых пластиков позволяет выделить три основных направления в этой области: получение пластмасс на основе воспроизводимых природных полимеров, придание биоразлагаемости широко используемым в настоящее время высокомолекулярным синтетическим материалам, синтез биоразрушаемых полимеров.

В настоящее время все большее значение приобретают экологически чистые материалы, получаемые из возобновляемого сырья, источником которого служат биомасса растений и продукты микробиологического синтеза (так называемые биополимеры, или биопластики). Разрабатываемые прогнозы наращивания объемов выпуска разрушаемых биопластиков показывают, что к 2020 г. четверть мирового рынка пластмасс может приходиться на биопластики. Среди наиболее перспективных сфер применения разрушаемых биопластиков – легкая и пищевая промышленность, сельское и коммунальное хозяйство (тара, упаковка, одноразовая посуда, одежда, технический текстиль и ткань, детские игрушки, изделия для тепличного и рыборазводного хозяйств, корпуса оргтехники, мобильных телефонов, элементы кузовов автомобилей, мебели и многое другое). Массовое применение биоразрушаемых полимеров сегодня сдерживается относительно высокой ценой по сравнению с синтетическими, получаемыми из нефти, последние дешевле биопластиков в 2,5 и более раз. Однако несколько лет назад этот разрыв был больше на порядок. Конструирование биополимеров за последние десять лет превратилось в одно из основных междисциплинарных исследований. Долгосрочной целью данного направления работ является: 1) поиск и изучение новых биополимеров; 2) разработка научно-практической базы для конструирования биологических систем, синтезирующих полимеры с заданными свойствами, предназначенные для использования в определенных целях. Среди применяемых и активно разрабатываемых в настоящее время новых полимерных материалов – полисахариды, алифатические полиэферы, полимеры монокарбоновых кислот и др. Лидером по объемам выпуска среди разрушаемых биопластиков сегодня являются полилактиды – полимеры на основе молочной кислоты которую можно получать химическим и биотехнологическим способами. Помимо полилактидов, другим перспективным биопластиком рассматриваются полигидроксиалканоаты (ПГА) – полиэферы гидроксипроизводных жирных кислот, синтезируемые микроорганизмами.

### **Синтез и потенциал разрушаемых полигидроксиалканоатов**

Наибольший интерес вызывает в настоящее время новый класс полиэферов природного происхождения – полимеры гидроксипроизводных жирных кислот, так называемые ПГА, которые синтезируются прокариотическими микроорганизмами в специфических условиях роста. С последними связаны большие надежды, так как, помимо термопластичности, аналогично полипропилену и полиэтилену, ПГА обладают антиоксидантными и оптическими свойствами, пьезоэлектрическим эффектом и, самое главное, они характеризуются биосовместимостью и биоразрушаемостью. ПГА не подвержены гидролитическому разрушению в жидких средах; их разрушение – истинное биологическое, так как эти полимеры разрушаются только в биологических средах с образованием безвредных для окружающей среды продуктов: диоксида углерода и воды в аэробных условиях и метана и воды – в анаэробных. Биodeградация ПГА осуществляется под воздействием ферментов тканей и биологических жидкостей высших организмов, а также специализированными почвенными и водными микроорганизмами, обладающими внеклеточными ПГА-деполимеразами [4, 5].

ПГА перспективны для применения в медицине, фармакологии, пищевой промышленности (упаковочный и антиоксидантный материал), сельском хозяйстве (обволакиватели семян, удобрений и пестицидов, разрушаемые пленки, тара для тепличных хозяйств) и др. сферах. В связи с тем, что значительная доля стоимости ПГА приходится на долю исходного сырья, магистральное на-

мимо основного ростового субстрата, так называемых субстратов-предшественников, источником которых служат соли кислот различного строения, концентрацию которых следует строго дозировать с учетом токсичности для бактерий.

С использованием авторских коллекции штаммов-продуцентов и технологий синтеза в Институте биофизики СО РАН получено семейство ПГА различной химической структуры; с применением современных физико-химических методов исследовано их строения и свойства [4].

Первый тип исследованных полимеров представлен гомополимером 3-гидроксимасляной кислоты; это изотактический полиэфир с регулярными, одинаково ориентированными («head-to-tail») последовательными единицами 3-гидроксимасляной кислоты:  $[-O-CH(CH_3)-CH_2-CO-]_x$ . Второй тип – это сополимеры 3-гидроксимасляной и 3-гидроксивалериановой  $[-CH(C_2H_5)-CH_2-CO-]_y$  кислот; третий тип – сополимеры 3-гидроксимасляной и 3-гидроксигексановой  $[-O-CH(C_3H_7)-CH_2-CO-]_z$  кислот; четвертый тип – сополимеры 3-гидроксимасляной и 4-гидроксимасляной  $[-O-CH_2-CH_2-CH_2-CO-]_v$  кислот.

Одним из наиболее важных макроскопических параметров, характеризующих свойства полимеров, является молекулярная масса, так как определяет технологические свойства материала и возможности его переработки. Молекулярная масса ПГА является весьма изменяющимся параметром, величина которого зависит от многих факторов, включая источник углеродного питания для бактерий, длительность культивирования, технику экстракции полимера. Четкой связи между химическим составом ПГА и величинами  $M_v$  и  $M_n$  не установлено. Разброс данных для образцов ПЗГБ и также трех других типов ПГА составил для  $M_v$  от 550 до 2000 кДа,  $M_n$  – от 260 до 1000 кДа при изменении величины ПД в диапазоне 1,69–3,52; это согласуется с литературными данными.

Температурные характеристики ПГА и способность кристаллизоваться в нативном состоянии являются значимыми параметрами, так как определяют термомеханические свойства и, следовательно, возможности переработки из расплавов полимера. У ПГА, аналогично многим полимерным материалам, температура, при которой происходит их деформация, несколько ниже температуры кипения (температурной дегградации), поэтому газовое состояние в полимерах не реализуется, и основным видом фазового равновесия в них является конденсированное состояние – кристаллическое, стеклообразное, вязкотекучее и жидкое. Способность ПГА кристаллизоваться определяется внутренними свойствами его цепей и характеризуется температурой кристаллизации ( $T_c$ ). Во многих полимерах кристаллизация обычно осуществляется, но из-за ряда причин она зачастую захватывает не весь объем материала. Поэтому в большинстве случаев полимеры представляют из себя полукристаллические объекты. Именно к таким полукристаллическим материалам относятся ПГА.

Температуры последовательных фазовых переходов определены методом ДСК. Диапазон температуры плавления ПЗГБ составил 160–185 °С, при этом собственно  $T_{пл}$  – 176–182 °С. Диапазон термического разложения ПЗГБ лежит в интервале 275–280 °С. После повторного нагревания образца его температура плавления снижается, температура кристаллизации при этом остается неизменной. Нагревание полимера до температуры плавления и выдерживание образца при данной температуре в течение 15 мин не оказывало влияния на положение и форму пика плавления. Существенных различий в термическом поведении ПЗГБ на воздухе и в атмосфере инертной среды (азот) не выявлено. Это, видимо, связано с тем, что процесс термической дегградации полимера происходит по механизму деполимеризации, который, как известно, протекает интенсивнее по сравнению с процессом окисления. Наличие выраженного диапазона между температурой начала плавления (160 °С) и температурой начала разложения (260 °С) является существенно важным технологическим свойством полимера, так как делает возможным получение на его основе изделий (пленок, нитей, полых форм и пр.) общепринятыми методами переработки полимерных материалов (формованием из раствора, экструзией, литьем под давлением).

У сополимерных ПГА оба параметра ( $T_{пл}$  и  $T_{дегр}$ ) имели более низкие значения. Для сополимеров П(ЗГБ/ЗГВ) температура плавления ниже пика плавления гомогенного ПЗГБ, и это снижение тем значительнее, чем выше содержание ЗГВ в сополимере (рис. 1). Особенно значительны эти изменения у образца, в котором преобладала молярная фракция ЗГВ (63 мол. %). Включение 3-гидроксивалерата также влияло на температуру кристаллизации; аналогичная картина характерна для двух других типов исследованных сополимерных ПГА (рис. 1, а). Температура плавления и термической дегградации сополимеров, содержащих в своем составе мономеры ЗГГ и 4ГБ, также ниже зарегистрированных для гомогенного ПЗГБ. Следует отметить, что низкие температуры кристаллизации гомогенного ПЗГБ являются достаточно серьезной проблемой для его переработки из

расплавов. Одним из возможных путей увеличения температуры кристаллизации данных полимеров является направленный синтез сополимеров, ориентированный на включение в полимерные цепи ЗГБ мономеров ЗГВ и других мономеров. Важно отметить, что снижение значений температуры плавления и термической деградации у сополимерных ПГА не уменьшает характерного разрыва между этими параметрами. Таким образом, исследованные типы сополимерных ПГА сохраняют важное свойство – термопластичность.

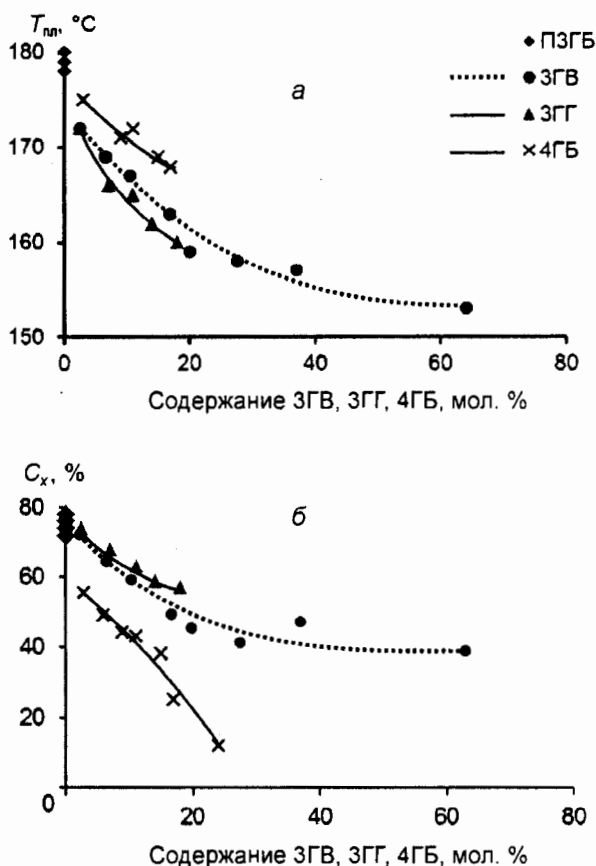


Рис. 1. Зависимость температуры плавления (а) и степени кристалличности (б) сополимеров 3-гидоксибутирата (ЗГБ) от содержания второго мономера: 3-гидроксивалерата (ЗГВ), 3-гидроксигексаноата (ЗГГ), 4-гидоксибутирата (4ГБ)

Молекулярная структура образцов ПГА исследована с использованием рентгеноструктурного анализа. Выявлено доминирование в гомополимере ПЗГБ кристаллической фазы над аморфной. Степень кристалличности ПЗГБ мало зависела от условий получения, включая режим биосинтеза и источников углерода,  $C_x$  – достаточно постоянная величина и не превышает границ диапазона 66–78 %.

Степень кристалличности сополимеров П(ЗГБ/ЗГВ) ниже, чем у гомогенного ПЗГБ (рис. 1, б). Включение мономеров ЗГВ в цепь ЗГБ существенно влияло на степень кристалличности сополимеров П(ЗГБ/ЗГВ), снижая величину параметра. Сополимеры П(ЗГБ/ЗГВ), как известно, изодиморфны вследствие сокристаллизации мономерных единиц. Показано, что включение мономеров 3-гидроксивалерата (ЗГВ) в полимерную цепь 3-гидоксибутирата (ЗГБ) существенно влияет на кинетику кристаллизации материала, в том числе на скорость процесса и размер образующихся сферолитов. Из представленных на рис. 1, б данных, характеризующих влияние величины молярной фракции ЗГВ на степень кристалличности сополимеров этой химической структуры, видно, что линейность зависимости  $C_x$ /ЗГВ наблюдается только в диапазоне включения ЗГВ от единиц до 25–35 мол. %. Образцы с более высоким содержанием ЗГВ (свыше 35–40 мол. %) имели значения кристалличности порядка 50 %. Это близко к показателю  $C_x$  у сополимеров с более низким содержанием фракции ЗГВ. Это, по всей видимости, можно объяснить, исходя из существующего представления о том, что при изменении соотношения молярных фракций мономеров ЗГБ и ЗГВ

имеет место изменение в кристаллической решетке. Если содержание 3-гидроксивалерата в сополимере П(ЗГБ/ЗГВ) менее 35–40 мол. %, его мономеры могут кристаллизоваться в решетке 3-гидроксibuтирата; если содержание мономеров ЗГВ превышает 40 мол. % и наоборот, мономеры 3-гидроксibuтирата могут кристаллизоваться в решетке 3-гидроксивалерата. В образцах с доминирующим содержанием ЗГВ имела место со-кристаллизация мономерных единиц в одну решетку, что, по всей видимости, не влияло на кристалличность П(ЗГБ/ЗГВ), несмотря на рост в нем молярной фракции ЗГВ.

Аналогичное изменение параметра  $S_x$  получено при исследовании сополимеров П(ЗГБ/ЗГГ), образованных мономерами 3-гидроксibuтирата и 3-гидроксигексаноата (рис. 1, б). Включения ЗГГ влияло на соотношение аморфной и кристаллической фаз в сополимере П(ЗГБ/ЗГГ) аналогично ЗГВ, выравнивая их соотношение. С увеличением содержания в структуре сополимера мономеров ЗГГ в исследованном диапазоне (от 2.5 до 18.0 мол. %) степень кристалличности монотонно падала от 74 до 57 %.

Следующий тип ПГА – сополимеры П(ЗГБ/4ГБ), в отличие от ПЗГБ, являются высокоэластичными полимерами, у которых удлинение при разрыве составляет до 1000 %; это на 2 порядка выше, чем у ПЗГБ [4, 5]; показано, что у этого типа сополимеров (при увеличении содержания мономеров 4ГБ от 0 до 29 мол. %) наблюдается только один тип кристаллической решетки (типа ПЗГБ). В отличие от этого, тип поли(4-гидроксibuтиратной) решетки зафиксирован для этих сополимеров только при высоком содержании 4ГБ (78–100 мол. %).

При анализе влияния состава П(ЗГБ/4ГБ) на степень кристалличности сополимеров наибольшее влияние на этот показатель зафиксировано для мономеров 4-гидроксibuтирата (рис. 1, б). Включение мономеров 4ГБ в полимерную цепь 3-гидроксibuтирата существенно в большей степени по сравнению с ЗГВ и ЗГГ влияло на соотношение кристаллической и аморфной фаз в сополимере, значительно снижая кристалличность последнего. Синтезированы образцы ПГА, имеющие пониженную степень кристалличности (до 12 %).

### Заключение

1. Обозначены экологические проблемы, связанные с накоплением в биосфере неразрушаемых синтетических полимеров и современные тренды в области новых биоматериалов.
2. Продемонстрирована возможность синтеза биоразрушаемых полимеров гидроксипроизводных алкановых кислот в качестве технического аналога неразрушаемых полиолефинов.
3. Синтезирована линейка полимеров различной химической структуры, существенно различающихся физико-химическими свойствами и пригодными для различных сфер.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фомин В.А., Гузев В.В. // Пластические массы. – 2001. – № 2. – С. 42–46.
2. Kijchavengkul T. and Aurang R. // Polymer Int. – 2008. – V. 57. – P. 793–804.
3. Волова Т.Г. Биосинтез на водороде. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004. – 397 с.
4. Волова Т.Г., Шишачкая Е.И. Биоразрушаемые полимеры: синтез, свойства, применение / под ред. Э.Дж. Сински; монография. – Красноярск: Красноярский писатель, 2011.
5. Volova T.G., Shishatskaya E.I., and Sinskey A.J. Degradable Polymers: Production, Properties and Applications. – N.Y.: Nova Sci. Publ. Inc., 2013. – 39 p.

Институт биофизики СО РАН, г. Красноярск, Россия  
Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия  
E-mail: volova45@mail.ru

Поступила в редакцию 05.11.13.