

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

О. И. Тужиков, О. О. Тужиков

ЗЕЛЕННЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Учебное пособие



Волгоград
2016

Рецензенты:

кафедра общей химии ВГМУ,
зав. кафедрой, д-р хим. наук профессор *А. К. Брель*;
д-р хим. наук профессор кафедры криминалистической техники
Волгоградской академии МВД России *Г. К. Лобачева*

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Волгоградского государственного технического университета

Тужиков, О. И.

Зеленые полимеры: учебное пособие/ О. И. Тужиков, О. О. Тужиков; ВолгГТУ. – Волгоград, 2016. – 80 с
ISBN 978–5–9948–2220–3

В пособии рассмотрены экологические проблемы, возникшие в связи с нарастанием производства полимерных материалов и увеличением их использования в быту. Отмечаются проблемы, обусловленные накоплением амортизованных полимерных изделий в мировом океане, на суше, в атмосфере. Рассмотрены подходы, направленные на разработку биоразлагаемых полимеров, на сокращение использования органических растворителей в лакокрасочной промышленности, на использование нетоксичных растворителей в технологии полимеров (ионных жидкостей, веществ в суперкритическом состоянии). Приведена информация о направлениях использования доступного возобновляемого сырья (терпенов, глицерина метанола и др.) для синтеза мономеров, в качестве растворителей; о придании биоразлагаемости синтетическим полимерам путем введения каталитических добавок и биоразлагаемых полимеров. Показаны перспективы использования электропроводящих полимеров в микроэлектронике. Рассмотрены подходы по уменьшению загрязнения атмосферы мелкодисперсными частицами износа протектора покрышек, тормозных колодок. Приведена краткая информация о свойствах целлюлозы, хитина, хитозана лигнина как природных полимеров

Предназначено для студентов, обучающихся по направлениям 18.03.01, 18.04.01 «Химическая технология», по профилю «Технология и переработка полимеров», также аспирантов направления 02.00.06 «Высокомолекулярные соединения».

Табл. 1. Библиогр.: 28 назв.

ВВЕДЕНИЕ

Понятие «зеленая химия» вошло в общее применение с 1998 г., когда П. Анастас и Дж. Уорнег в книге «Зеленая химия: теория и практика» сформулировали 12 принципов, отражающих направления деятельности научных сообществ, государственных органов на снижение или полное устранение использования технологий и токсичных материалов в промышленной и бытовой практике. Целью «зеленой химии» является предотвращение загрязнения среды при создании технологий новых продуктов, а также в процессах использования этих продуктов или изделий из них.

Необходимость такого подхода связана с тем, что население зачастую не имеет информации о свойствах химических веществ, возможных негативных последствиях, связанных с их использованием.

Принципы «зеленой химии» являются способом управления охраной окружающей среды, необходимостью сохранить чистой окружающую среду для будущих поколений.

Двенадцать принципов «зеленой химии»:

1. Лучше предотвратить потери, чем перерабатывать и чистить остатки.
2. Методы синтеза надо выбирать таким образом, чтобы все материалы, использованные в процессе, были максимально переведены в конечный продукт.
3. Методы синтеза по возможности следует выбирать так, чтобы используемые и синтезируемые вещества были, как можно менее вредными для человека и окружающей среды.
4. Создавая новые химические продукты, надо стараться сохранить эффективность работы, достигнутую ранее, при этом токсичность должна уменьшаться.
5. Вспомогательные вещества при производстве, такие как растворители или разделяющие агенты, лучше не использовать совсем, а если это невозможно, их использование должно быть безвредным.

6. Обязательно следует учитывать энергетические затраты и их влияние на окружающую среду и стоимость продукта. Синтез по возможности надо проводить при температуре, близкой к температуре окружающей среды, и при атмосферном давлении.

7. Исходные и расходуемые материалы должны быть возобновляемыми во всех случаях, когда это технически и экономически выгодно.

8. Где возможно, надо избегать получения промежуточных продуктов (блокирующих групп, присоединение и снятие защиты и т. д.).

9. Всегда следует отдавать предпочтение каталитическим процессам (по возможности наиболее селективным).

10. Химический продукт должен быть таким, чтобы после его использования он не оставался в окружающей среде, а разлагался на безопасные продукты.

11. Нужно развивать аналитические методики, чтобы можно было следить в реальном времени за образованием опасных продуктов.

12. Вещества и формы веществ, используемые в химических процессах, нужно выбирать таким образом, чтобы риск химической опасности, включая утечки, взрыв и пожар, были минимальными.

Российские химики ввели в этот перечень дополнительный принцип.

13. Если вы делаете все так, как привыкли, то и получите то, что обычно получается.

Пути, по которым должна развиваться «зеленая химия», укладываются в следующие основные направления:

- 1) новые технологии синтеза (реакции с применением катализаторов);
- 2) использование возобновляемых исходных реагентов (то есть реагентов, получаемых не из нефти или природного газа);
- 3) замена традиционных органических растворителей на более эффективные и нетоксичные, такие как сверхкритическая двуокись углерода, вода в сверхкритическом состоянии, использование пероксида водорода

в качестве окислителя, использование водорода в новых технологиях, разработка эффективных катализаторов, обеспечивающих высокие конверсии, селективность и чистоту продуктов;

4) использование эффективных источников энергии для активации молекул (фотохимия, микроволновое излучение).

Количественную оценку эффективности новых процессов, с точки зрения «зеленой химии», рекомендовано проводить с использованием двух основных характеристик: *E-фактор* и *атомная эффективность*.

E-фактор является отношением массы всех побочных продуктов к массе целевого продукта, то есть это характеристика целевого использования сырья. Для различных отраслей промышленности он характеризуется следующими величинами: нефтепереработка – 0,1; основной органический синтез – 1÷5; тонкий химический синтез – 5÷10; фармацевтический синтез – 25÷100.

Атомная эффективность рассчитывается как отношение массы целевого продукта к сумме масс всех продуктов в стехиометрическом уравнении реакции.

К возобновляемым ресурсам источников энергии относят:

- солнечную энергию;
- биомассу;
- геотермальную энергию;
- энергию света;
- энергию прибоа.

Новые эффективные технологии позволяют снизить потребление материальных ресурсов, расширить использование побочных продуктов. Так, современные холодильники потребляют на 75 % меньше электроэнергии, чем холодильники 1975 г. Воздушный транспорт на 5–6 % меньше потребляет энергии на одного пассажира, грузовой транспорт на 10–25 % меньше расходует топлива на перевозки. Более эффективно ведется добыча нефти и газа. Эффективным способом экономии топлива является использование легких теплоизоляционных материалов, использование более легких конструкционных материалов в транспортных средствах, ведущее к сокращению количества энергии (топлива) при эксплуатации.

Как показатель эффективности борьбы за «позеленение» технологий является сопоставление государственных расходов на исследования, связанные с разработкой способов экономии энергии, исследования по разработке биотоплива, биодизельного топлива, экономичного осветительного оборудования. За рубежом стимулирование «зеленых» технологий обеспечивается системой стандартов, налогов, субсидий.

Большое внимание развитию экологических технологий и их субсидированию уделяется в развивающихся странах, где создаются специальные технопарки, государственные инкубаторы.

Показателем развития «зеленых» технологий может быть оценка патентной активности в области возобновляемой энергетики, способов хранения энергии. В этой сфере наиболее активно работают европейские страны, на долю которых приходится около 37 % патентов. Далее следуют США, Япония. Китай занимает восьмое место. Ведущие позиции в области «зеленых» технологий занимают Нидерланды – в области повышения

энергоэффективности зданий, осветительных приборов. Будучи на начальной стадии развития, разработки «зеленых» технологий являются энергозатратными направлениями, которые в дальнейшем в результате расширения их использования становятся экономически эффективными.

Технологии, связанные с уменьшением водных и воздушных загрязнений, активно развиваются в Австралии, Дании, Германии. В Испании активно ведутся исследования в области использования солнечной энергии. В Бразилии, Индонезии, Индии, Китае, ЮАР активно разрабатываются технологии по управлению отходами, контролю над загрязнением, проводятся исследования по возобновляемой энергетике.

Важным направлением исследований является создание устройств хранения энергии, что играет большую роль в развитии технологий производства устройств для получения возобновляемой энергии, использование наноматериалов в сельском хозяйстве, разработке нанопокровов для строительства, разработке и наращивании выпуска электромобилей.

Основными направлениями «позеленения» технологий в России являются: развитие биотехнологических процессов синтеза полимерных материалов; разработка эффективного энергетического оборудования, ядерной энергетике; развитие технологий использования энергии солнца.

Химия полимерных материалов не является каким-то обособленным разделом химии – для нее характерны те же принципы, что и для классической химии. Различия обычно проявляются в скоростях протекания реакций, связанных с уменьшением подвижности функциональных групп, а также с воздействием заместителей в структуре макромолекул.

Зачастую мера «зелености» полимеров связана с особенностями их получения, переработки, условий эксплуатации, а также зависит от дальнейшей судьбы полимерного материала после завершения эксплуатации изделия. С точки зрения оценки «зелености», различают «зеленую» химию

на основе углеводородного сырья и «белую» химию – на основе растительного сырья.

С учетом сказанного, далее будут рассмотрены принципы синтеза полимеров на основе растительного сырья, а также химия и технология растительных полимеров целлюлозы, крахмала, хитина, хитозана.

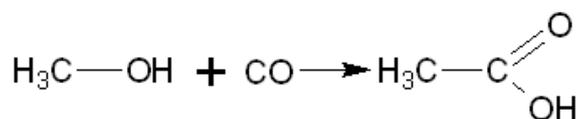
Эффекты «зеленых» технологий проявляются в следующих сферах – загрязнения (вод, воздуха, земель и др.) производство энергии из возобновляемых источников, смягчение последствий изменения климата, повышение эффективности использования топлива, замена углеводородного топлива на возобновляемые источники энергии: солнечной, энергии топливных элементов. водородной энергетики.

Двенадцать принципов развития «зеленой» химии сгруппированы в настоящее время в три направления:

- 1) новые пути синтеза (в том числе с новыми катализаторами);
- 2) использование возобновляемого исходного сырья (за счет исключения нефти, природного газа, угля);
- 3) замена традиционных органических растворителей или разработка технологий без их использования.

В 2005 г. **Р. Найори** указанные направления объединил в три другие принципа: *использование сверхкритического CO₂ в качестве растворителя, растворов пероксида водорода в качестве окислителя и водорода в асимметрическом синтезе.*

Эффективным направлением синтеза являются разработки новых катализаторов, обладающих высокой атомной эффективностью. Так разработан синтез уксусной кислоты из метанола и окиси углерода на родиевом катализаторе протекает со 100 % выходом.



Другим важным направлением «позеленения» является **использование** эффективных источников энергии для активации молекул (фотохимия, микроволновое излучение, ультразвук).

Перспективным вариантом замены традиционных органических растворителей является использование сверхкритического углекислого газа, воды, аммиака, этана, пропана и др.

Использование нанобиотехнологии, занимающейся биообъектами и биопроцессами на молекулярном и клеточном уровне обеспечит решение многих проблем экологии, медицины, здравоохранения, сельского хозяйства, наноэлектроники, национальной обороны, мониторинга окружающей среды, утилизации отходов, хранения и переработки сельхозпродуктов, лечения болезней, создания наноэлектронных устройств с использованием биомолекул. Вложения в исследования по этим направлениям ежегодно удваиваются. Уже сейчас созданы микроустройства, заменяющие целые лаборатории. Созданы анализаторы биологического оружия, отравляющих веществ. Существует программа создания «умной» пыли – микророботов размером с пылинку, которые смогут проникать в щели, каналы связи, создавать свою сеть, собирать и передавать информацию, проводить спецоперации. Микророботы–доктора, перемещаясь по кровеносной и лимфатической системам человека, будут обеспечивать его лечение.

Активное использование нанотехнологии обеспечит еще более глобальные, чем информатизация, перемены в жизни регионов, стран. Перемены будут связаны с улучшением товаров, медицинского обслуживания. Возникает глобальная система связи, объединяющая всех и везде.

Наноэнергетика сделает мир более чистым. Мир вещей станет «интеллектуальным» за счет устройства чипов во все предметы быта и производства. Нужно отметить, что реализация всех этих перемен будет связана с созданием новых видов полимерных композиций, для которых необходимы будут особые технологии утилизации амортизованных изделий.

Сроки разложения захороненных материалов разные и зависят от размера, природы полимера и оцениваются следующими данными:

пластиковая бутылка – более 100 лет;

полиэтиленовые пакеты – 10 – 20 лет;

полиэтиленовая пленка – до 200 лет;

полиэтилентерефталат – 50 – 100 лет;

полипропилен – до 300 лет.

Решение экологических проблем возможно по трем направлениям:

1) синтез полиэфиров на основе гидроксикарбоновых кислот – полиалканоатов;

2) изготовление пластмасс из природного сырья (целлюлозы, крахмала, хитина, хитозана, лигнина);

3) введение в промышленные полимерные материалы добавок, придающих способность разлагаться под воздействием внешних факторов: ультрафиолетовое облучение, влага и микроорганизмы.

2.1. ЗНАЧЕНИЕ «ЗЕЛЕННЫХ» ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ОБЩЕСТВА

В июне 1992 г. ООН провозгласила «Декларацию по окружающей среде и развитию», где отмечено, что человечество находится в центре проблем, связанных с обеспечением устойчивого развития, а люди имеют право на здоровье, полноценную жизнь в гармонии с природой. Под устойчивым развитием при этом понимают жизнь, когда полностью удовлетворяются потребности нынешних поколений без угрозы для будущих поколений.

Двенадцатью принципами «зеленой» химии в настоящее время руководствуются химики всего мира. При этом нужно отметить, что создание новых технологий, удовлетворяющих требованиям «зеленой» химии является задачей не из простых.

Полимеры все более широко используются в разнообразных отраслях. Полимерная наука к настоящему времени свои задачи видит в использовании возобновляемых ресурсов для удовлетворения потребностей, не создавая вредных последствий для здоровья людей и окружающей среды. Природа представляет человеку богатый полимерный материал, на основе которого уже сегодня могут быть получены полезные изделия. Для их изготовления в настоящее время требуется невозобновляемое, находящееся на стадии истощения, нефтяное сырье, требующее при переработке значительных энергозатрат, сопровождающееся образованием токсичных отходов. Возникающие при этом проблемы касаются не только вопросов полимерной химии, но и ряда смежных дисциплин: катализа, теории поликонденсационных процессов, ради-

кальных процессов, анионной, катионной и метатезисной полимеризацию. Разрабатываемые сегодня новые идеи в области сырьевой базы для полимеров будут актуальны еще долгое время.

Для получения биоразлагаемых полимеров могут использоваться возобновляемые природные и синтетические исходные материалы. Принципы выбора подходящих мономеров, способов модификации полимеров естественного происхождения с целью придания желаемых свойств (биоразлагаемость имеет и отрицательное значение) излагаются ниже.

2.2. «ЗЕЛЕННЫЕ» ПОЛИМЕРЫ КАК ОДНО ИЗ НАПРАВЛЕНИЙ РЕШЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ПОЛИМЕРОВ

Основной задачей развития экологически чистых технологий является снижение их негативного воздействия на окружающую их среду за счет уменьшения количества жидких, газообразных, твердых отходов, уменьшения производственных энергетических затрат, за счет совершенствования технологий, использования теплооборота, улучшения качества продукции, исключения из процессов токсичных веществ, дефицитного сырья.

В контексте постановки проблемы «зеленых полимеров», кроме решения традиционных для химической промышленности проблем, таких как загрязнение воды, воздуха, земель, повышение эффективности использования топлива, сырьевых ресурсов, за последнее десятилетие возникла проблема глобального загрязнения суши и мирового океана полимерными материалами, атмосферного воздуха измельченными резинами протекторов автомобильных покрышек, пылью от истираемых тормозных накладок, поверхности земли амортизованными изделиями из полимеров.

Существование скоплений полимерного мусора в отдельных регионах мирового океана предсказывалось еще в 1988 г. в публикации, изданной Национальным управлением по исследованию океанов и атмосферы США. Глобальность проблемы загрязнений можно оценить по ориентировочной площади полимерного пятна в мировом океане, оцениваемой в пределах от 700 тыс. до 15 млн. км, что составляет до 8,1 % общей площади Тихого океана. Количество мусора оценивается более ста миллионов тонн. 80 % мусора происходит из наземных источников, 20 % выбрасывается с кораблей, находящихся в открытом море. Пластики под действием света и морской воды распадаются лишь на мелкие частицы, которые концентрируются на поверхности воды, при этом морские организмы, обитающие здесь, начинают употреблять их в пищу, путая с планктоном, включая в пищевую цепь.

Концентрация пластика в водах различна, но в некоторых регионах концентрация полимера достигает миллиона частиц на квадратную милю. На 1 м² приходится по 3,34 куска пластика со средним весом 5,1 миллиграмма. Концентрация полимера превышает концентрацию зоопланктона в семь раз. Взвесь пластика напоминает зоопланктон, и медузы или рыбы иногда принимают его за пищу. В желудке морских животных и птиц обнаружены крышки и кольца от бутылок, одноразовые зажигалки и другие изделия.

Находясь в воде, полимеры сорбируют из нее различные органические загрязнители: полихлорированные бифенилы, ДДТ и другие не только токсичные, но и способные вызывать гормональный сбой отравленных животных (мутагенный эффект).

На поверхности частиц полимеров обнаружены микроорганизмы различной природы, отличающиеся от ранее известных, а воздействие их на человеческий организм пока реально не оценивалось.

Россия в меньшей степени является загрязнителем мирового океана полимерами по сравнению со странами, окруженными морями и океанами (Япония, США, Англия и др.) и производящими значительно большее количество полимеров. По разным данным, накопление полимерных отходов в России ежегодно составляет 710–750 тыс. т. Только 3–10 % из них подвергается вторичной переработке: бумага–картон 25–30 %; упаковка пищевых продуктов – 10–12 %; полимеры – 20–30 %; прочее – 5–10 %. Почти все полимерные упаковочные материалы попадают на свалки: полиэтилен – до 38 %; поливинилхлорид – до 15 %; полипропилен – до 8 %; другие пластики – до 19 %. Остальные отходы захораниваются или сжигаются. В России увеличение объемов отходов происходит быстрее, чем их утилизация.

Расходы на утилизацию полимерных отходов сопоставимы с расходами на их производство. Поэтому повсеместно человечество идет пока по наиболее простому пути – складирование вместе с другим мусором на свалках, под которые ежегодно отчуждается до 10 тыс. га земель, зачастую плодородных.

В развитых странах уже сегодня разработаны и реализуются комплексные меры по утилизации полимерных отходов путем их рецикла, разрабатываются меры по созданию и широкому использованию биоразлагаемых полимеров.

В России нет комплексных программ по сбору и переработке полимерного мусора, есть лишь отдельные частные региональные инициативы.

В 2006 г. принят Федеральный Закон «Об упаковке и упаковочных отходах», в соответствии с которым предусматриваются жесткие меры по отношению к производителям потребителями полимерной упаковки, предусматривающий оплату сборов за негативное воздействие полимерного мусора в размере около 10 % заводской стоимости упаковки.

С другой стороны, начались существенные изменения по отношению к технологиям биоразлагаемых полимеров. Разработан проект «Внедрение биоупаковки в торговой сети Москвы», который поддержали основные производители пакетов: «Союзполимер», «Поли Пак Сервис».

Нужно отметить, что к настоящему времени нет официально признанной методологии оценки поведения полимеров в условиях биоразложения.

По условиям разложения различают: гидробиоразлагаемые пластики и оксобиоразлагаемые пластики.

Гидробиоразлагаемые пластики получают из смесей растительных полисахаридов, полиэфиров гликолевой, валериановой, молочной кислот. Время их разложения значительно короче времени разложения основных полимерных упаковочных материалов. Главным их недостатком является пониженная прочность – максимальный вес продукта в упаковке не превышает 1 кг.

Оксобиоразлагаемые – это обычные пластики с биодобавками биоразлагаемых полимеров. Внешне не отличаются от традиционных. Время их разложения больше, чем у гидробиоразлагаемых. Процесс производства практически не отличается от традиционных – есть только стадия введения биоразлагаемой добавки.

Биоразлагающие добавки – это композиции, которые вводят в состав синтетических полимеров, ускоряющих распад полимеров под воздействием кислорода, ультрафиолетового облучения, воды. Под воздействием добавок полимер превращается в гумус. Срок распада не превышает двух лет. При отсутствии воздуха, ультрафиолета, влаги полимер не разлагается.

Существующее состояние с отходами полимеров требует принятия неотложных мер как в части технологии полимеров, так и в технологии их последующей переработки. Признано, что единственным эффектив-

ным направлением является синтез биоразлагаемых полимеров, так как сжигание и пиролиз отходов кардинально не улучшают экологическую обстановку.

Рециклинг – более экологичен, но требуются значительные трудовые и энергетические затраты, сортировка полимеров, мойка, сушка, измельчение и дальнейшая переработка. Возникает проблема допустимой кратности рециклинга. С учетом сказанного, решением проблемы является разработка ассортимента полимеров с регулируемым сроком службы. Основным требованием к ним является сохранение необходимого времени эксплуатации и последующее быстрое разложение в естественных условиях в низкомолекулярные вещества – этим требованиям отвечают биопластики, разлагающиеся под воздействием ультрафиолетового облучения, влаги и микроорганизмов с образованием двуокиси углерода, воды, гумуса.

Одним из самых перспективных биополимеров является полилактид, образующийся под воздействием микроорганизма ферментативным брожением сахара, картофеля, зерна. Кроме полилактида, по сходной технологии могут быть получены полиоксибутираты, поливалераты с выходом 60–80 кг с 1 м³ объема ферментера в день.

Придание биоразлагаемости синтетическим полимерным материалам обеспечивается введением в них крахмала, целлюлозы, поливинилового спирта. Перспективны смеси целлюлозы с хитозаном. Биораспад таких композиций происходит за 28 дней. Высокопрочные пленки могут быть получены из смеси хитозана, микроцеллюлозы и желатина.

Из полимерных материалов, способных к гидролитическому разложению, следует отметить, кроме сложных полиэфиров, полиангидриды, полиамиды, поликарбонаты, полиуретаны, полиацетали и полиортоэфиры, распад которых возможен как по основной цепи, так и боковым звеньям. Их разложение катализируется кислотами, щелочами, катионами, агентами

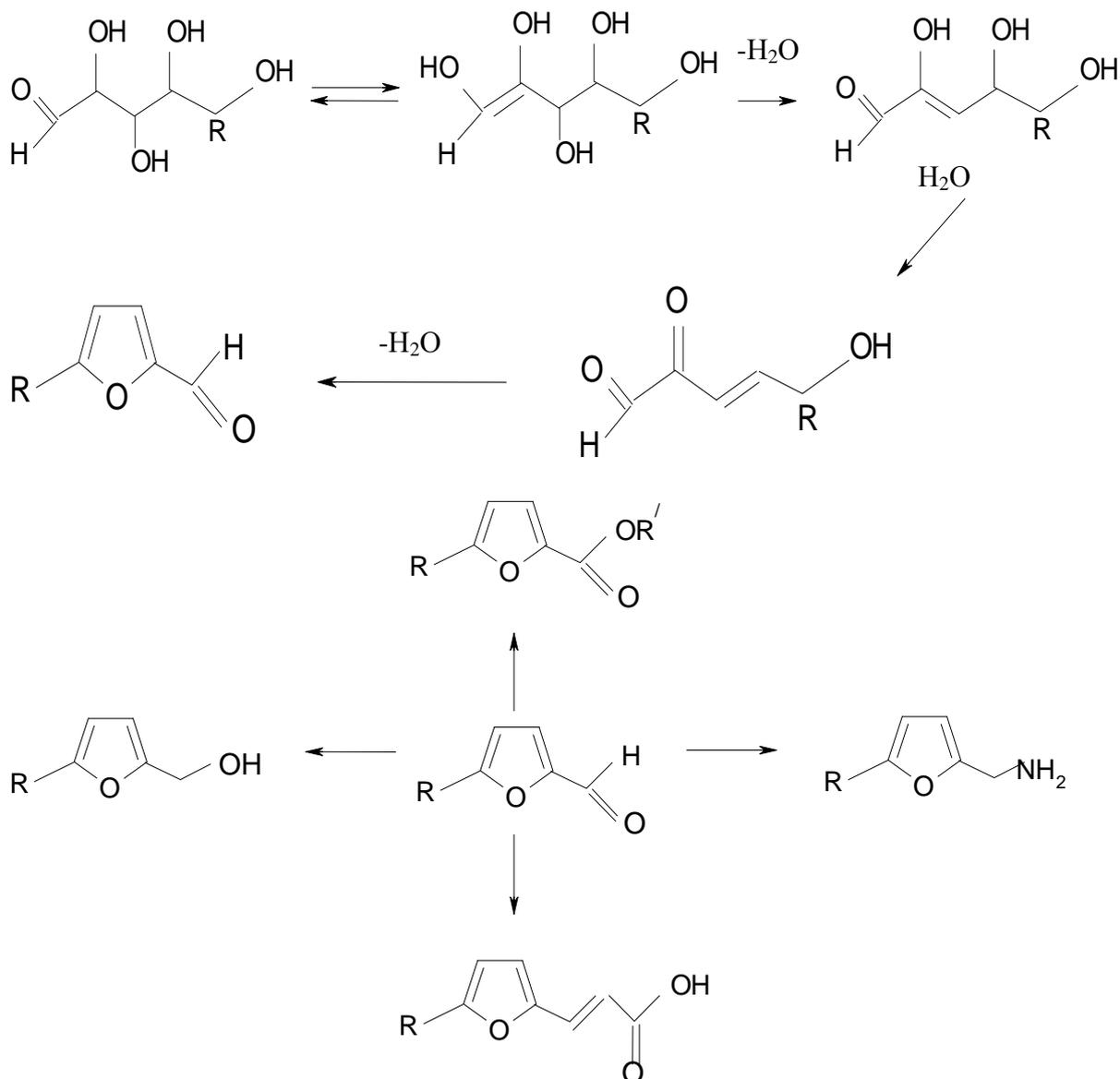
фазового переноса, которые, как правило, присутствуют в окружающей среде. В отличие от ферментативного гидролиза, медленно распространяющегося от поверхности в глубину из-за большого объема фермента, не способного к глубокому проникновению из-за отсутствия способности к диффузии, химический гидролиз может проходить по всему поперечному сечению в зависимости от степени гидрофобности и гидрофильности полимерной матрицы.

3.1. ФУРАНЫ – ПРЕДШЕСТВЕННИКИ ПОЛИМЕРОВ

В группе мономеров и полимеров из возобновляемого сырья фуран и его производные занимают особое место, так как методы синтеза полимеров на их основе могут разрабатываться с учетом опыта переработки нефти, угля, природного газа.

Фурфурол и его производные

Фурфурол известен около двух веков. Более ста лет назад был впервые получен в промышленности. Современный выпуск составляет около 300 тыс. т. Сырьем для его производства является сахарный тростник, початки кукурузы, рисовая шелуха и т. д. При кислотнo-катализируемой деполимеризации целлюлозы с отщеплением трех молекул воды образуется фурфурол. Из рамнозы образуется метилфурфурол, но содержание его значительно меньше. Фурфурол превращается в фурфуриловый спирт путем гидрирования на медном катализаторе. Другими важными производными являются фурфуриловая кислота и ее эфиры, фурфуриламин, 2-фуранакриловая кислота. Образование фурфурола из ксилозы и его производных можно представить схемами:

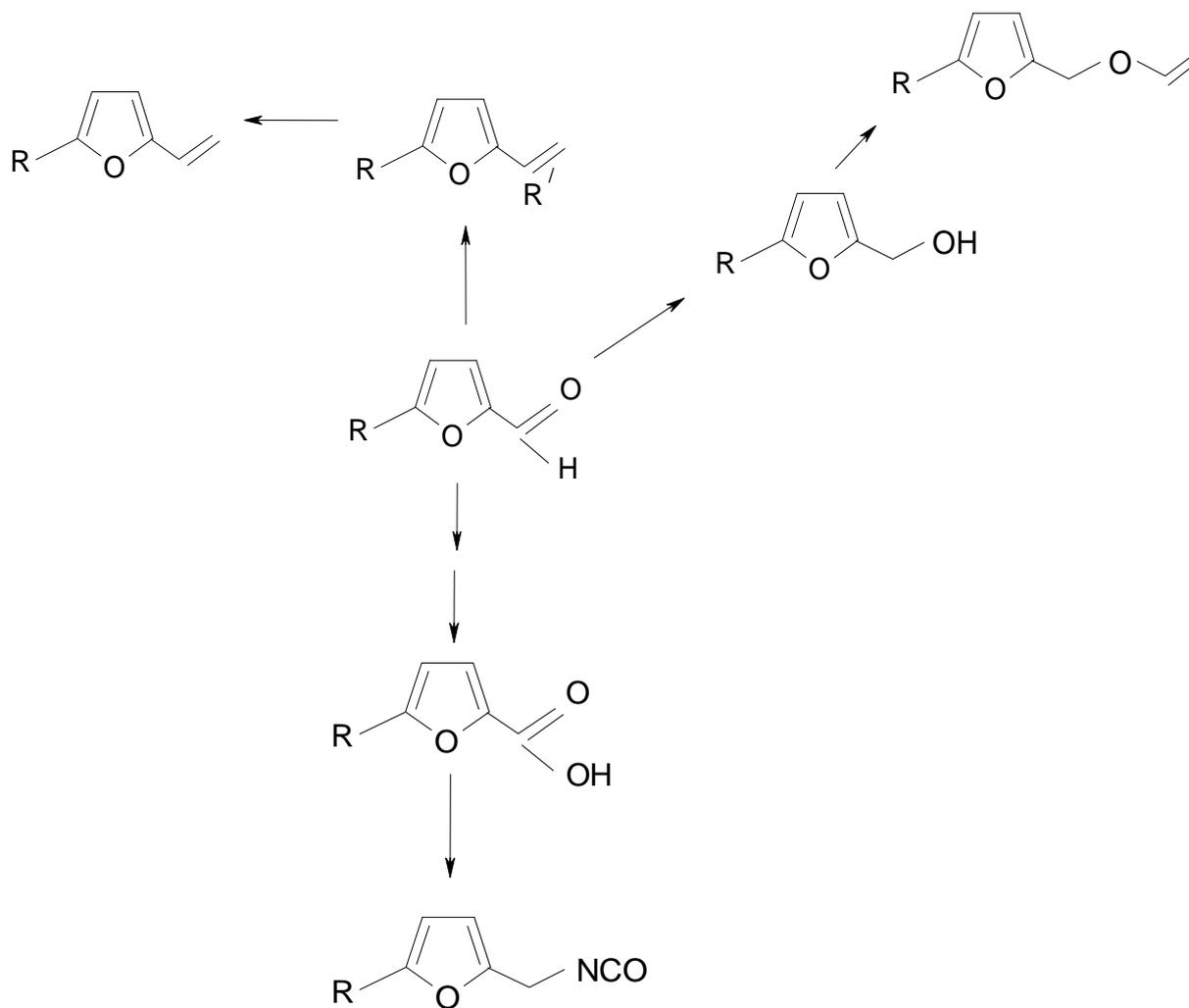


где $R = H, CH_3$

$R' = H, \text{ алкил}$

Мономеры из фурфура

Существует два подхода в области синтеза фурановых мономеров: синтез непредельных мономеров, способных полимеризоваться и синтез бисфуранов, способных к конденсационным превращениям. И в том, и в другом случае можно получить полимеры с высокими показателями свойств.



3.2. ГЛИЦЕРИН – СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МОНОМЕРОВ

Представляет интерес использование глицерина для синтеза акролеина и акриловой кислоты.

Образование акролеина из глицерина протекает при температуре 250–340 °С. Процесс катализируется фосфатами металлов, цеолитом, гетерополиокислотами. Выход акролеина может достигать 70–75 %. Однако экономичность процесса проблематична из-за образования большого количества побочных продуктов.

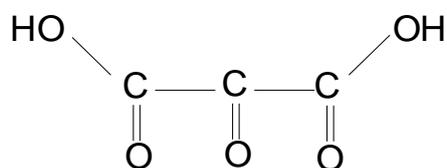
Процесс окисления акролеина в акриловую кислоту технологически отработан. Выход кислоты может достигать 80 %.

Каталитическим разложением глицерина при температурах 250–350 °С акриловая кислота получена с выходом до 65 %.

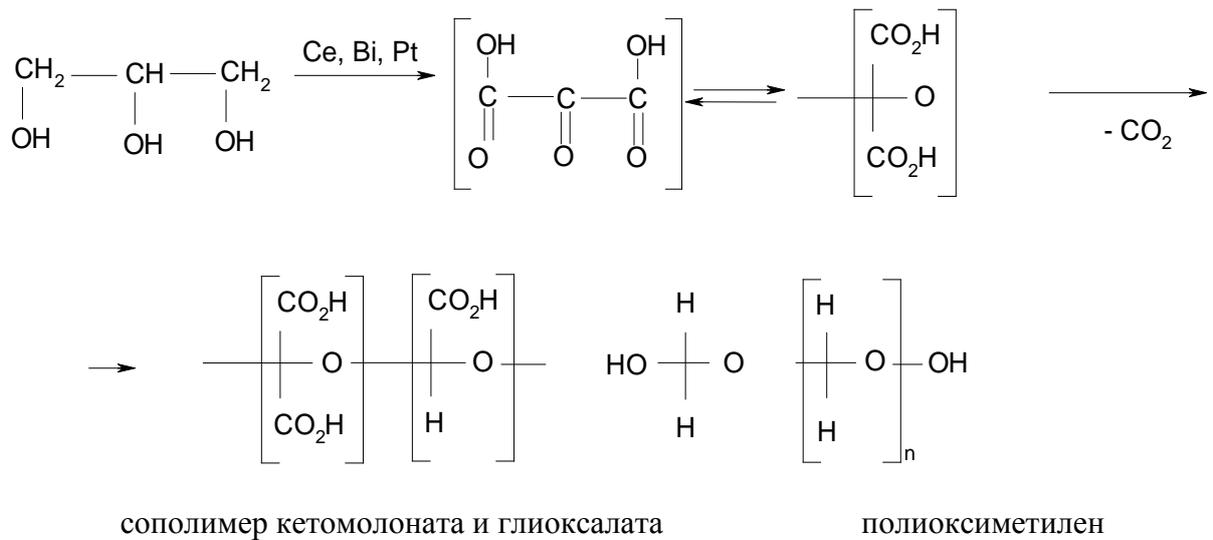
Глицидол в индустриально развитых странах получают из аллилового спирта окислением пероксидами на катализаторах. Используется для получения продуктов его полимеризации, пригодных для синтеза ПАВ, компонентов фармпрепаратов. Полимеры при этом более высокомолекулярны, чем полученные поликонденсацией глицерина. Исследуются процессы получения глицидола методом транскарбонилирования – нагревом глицерина с этиленкарбонатом. При 125–250 °С глицидол получен с выходом около 60 %.

Нагреванием глицерина с муравьиной кислотой при температуре 230–240 °С в инертной атмосфере получен аллиловый спирт с выходом 80 %, что может рассматриваться как конкурентно способный процесс для получения глицидола.

Окислением глицерина могут быть получены функциональные карбоновые кислоты. Как правило, при этом получают смеси кислот. Из глицериновой кислоты могут быть получены щавелевая, пировиноградная и другие кислоты, а также дигидроксиацетон, мезоксалева кислота.



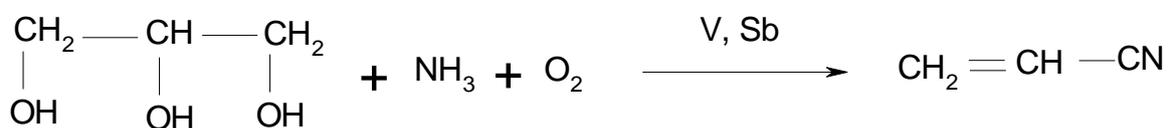
Окислительной полимеризацией водных растворов глицерина на катионных катализаторах получены полимерные материалы с выходом до 53 %, содержащие в структуре кето-группы:



Анионной полимеризацией получены полимерные материалы с молекулярной массой от 7300 до 1000000 и более устойчивые, чем полученные на кислых катализаторах на основе церия, теллура, висмута, палладия.

Акрилонитрил является крупнотоннажным мономером, используемым для получения волокон, каучуков, флокулянтов.

Реакцией глицерина со смесью аммиака с кислородом (25 % + 8,6 %), разбавленных гелием на катализаторе, содержащем ванадий и сурьму, нанесенных на окись алюминия при 400 °С, получен акрилонитрил с селективностью до 72 %. На ниобиевых катализаторах селективность получения достигала 83 %.



«Зеленые» мономеры на основе глицерина

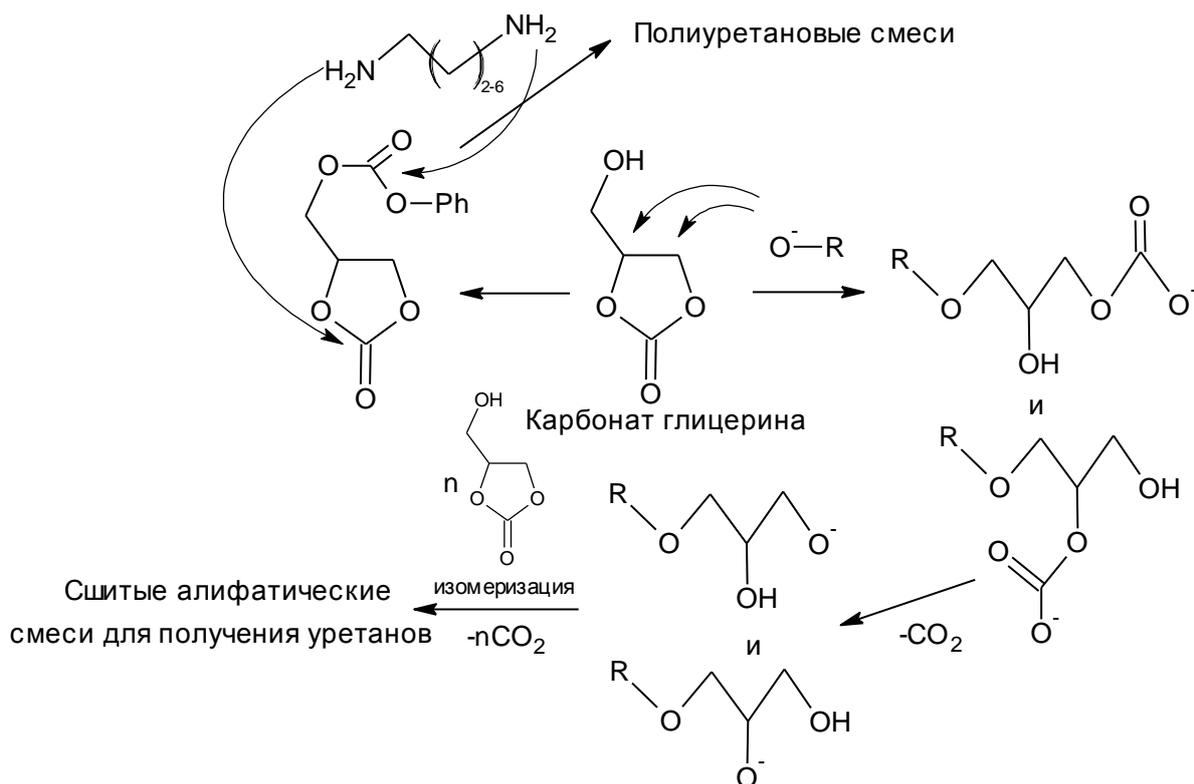
За последние годы в связи с развитием технологий «биодизеля», смазочных масел, растворителей, глицерин как побочный продукт получил широкое распространение. Для успешного развития технологии переработки растительных масел важно определить направление использования глицерина, который может быть также получен путем переработки целлюлозы, лигнина. Будучи триолом, глицерин может представить практический интерес как возобновляемое сырье для синтеза биоразлагаемых полимеров, что обусловлено его сравнительно невысокой стоимостью, отсутствием токсичности.

В настоящее время использование глицерина связано с его взаимодействием с дикарбоновыми кислотами с получением сложных полиэфиров. При этом существует проблема высокой вязкости продуктов, их гидрофильности. Поэтому фрагменты глицерина в структуру макромолекулы легче вводить с использованием глицидола, эпихлоргидрина, хлорпропандиола. Однако эти реагенты более токсичны, более дороги.

В настоящее время разработаны каталитические процессы синтеза разнообразных функциональных мономеров, которые обычно получают из нефтехимического пропилена.

Карбонат глицерина

Перспективным для синтеза полимеров является карбонат глицерина, на основе которого получены полиуретаны, поликарбонаты, полиэферы, что обусловлено наличием в структуре этого соединения четырех активных электрофильных центров. Так, известен способ получения разветвленных полиэфиров путем анионной полимеризации со спонтанным декарбоксилированием карбоната глицерина.

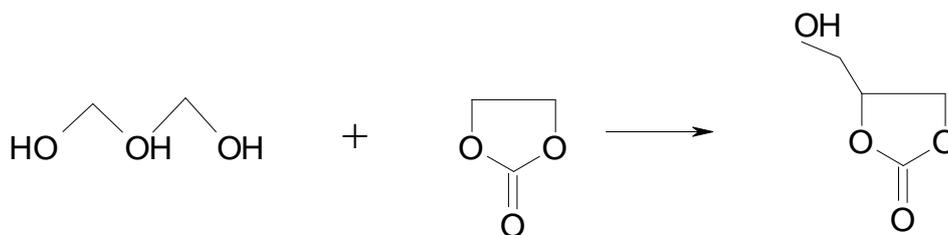


Карбонат глицерина может быть превращен в феноксикарбонилокси-метилэтилен, который используется не только как связующее, но и в качестве мономера для синтеза полиуретанов.

С повышением спроса на безопасные полимеры растет количество исследований по синтезу глицерина и карбоната глицерина, как с использованием фосгена в присутствии оснований, так и альтернативным методом, не связанным с использованием фосгена – путем взаимодействия этилен или пропиленкарбоната с глицерином с выходом до 85 % при температуре 110 °С в присутствии катализаторов, таких как Al_2O_3 , ZnO , TiO_2 , анионообменных смол – так называемая реакция транскарбонилирования.

Может также использоваться и этилкарбонат в присутствии NaOH . Выделяющийся этанол удаляется отгонкой.

В качестве катализатора могут использоваться оксиды металлов.



Карбонат глицерина может быть получен взаимодействием с мочевиной в присутствии прокаленных оксидов металлов. На обожженном $ZnSO_4$ выход составляет 80 %. Но чистота полученных продуктов не обеспечивает возможности практического использования.

3.3. ТЕРПЕНЫ КАК «ЗЕЛЕННЫЕ» МОНОМЕРЫ

Терпены – широкий класс углеводородов, содержащихся в деревьях, цветах, фруктах. Известно около 30000 различных соединений этого ряда, которые могут иметь циклическое или линейное строение. Это могут быть олефины, спирты, альдегиды, кетоны. Для многих из них характерно наличие специфического приятного запаха лимонов, апельсинов, мяты, чем и обусловлено их использование в парфюмерной промышленности.

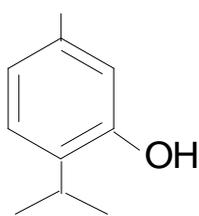
Использование терпенов в промышленной технологии перспективно в связи с низкой токсичностью, возобновляемостью сырьевой базы на растительной основе, меньшим количеством стадий при производстве.

Существуют ациклические терпены и ароматические монотерпены.

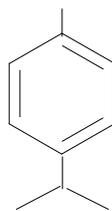
1. Ациклические терпены



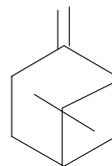
2. Ароматические монотерпены



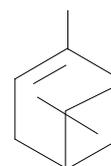
ТИМОЛ



ЦИМЕН



β -ПИНЕН



α -ПИНЕН

Известно использование терпенов, получаемых из скипидара (α -пинена, β -пинена), для полимеризации под действием серной кислоты и треххлористого алюминия (1933 г.). Способность их к полимеризации зависит от структуры, наличия заместителей у двойной связи.

Иницирование полимеризации кислотами Льюиса в последующем создает проблемы при выделении полимеров в связи с необходимостью удаления остатков катализатора.

Иницирование излучением создает свои специфичные проблемы, связанные с опасностью облучения, с проблемой радиоактивных отходов.

α -Пинен является наиболее распространенным терпеном, но обладает низкой полимеризационной способностью, что может быть перспективным для использования его в качестве растворителя. Более перспективен как мономер β -пинен. Сравнительно высокая ММ полимеров из этих мономеров достигается при использовании в качестве инициатора катионной полимеризации $AlCl_3 \cdot H_2O$.

Наилучшие выходы при высокой конверсии достигнуты при использовании комплексов $AlCl_3 \cdot SbCl_3$ – 90 % конверсия и $AlBr_3 \cdot SbCl_3$ – 92 % конверсия. Молекулярная масса продуктов составляла соответственно 1460 и 960. Выход димеров 5 и 17 %.

Смолы на основе пиненов испытаны в качестве клеев горячего отверждения в различных составах, где они обеспечивают повышение клейкости композиций в том числе при изготовлении липких лент.

Методы анионной полимеризации преимуществ не показали. По физико-химическим свойствам монотерпены подобны нефтяным растворителям, но имеют более высокие температуры кипения 155–167 °С в отличие от толуола – 110 °С, ксилола – 138 °С. При использовании терпенов в качестве растворителя метатезисной полимеризации молекулярная масса продукта была ниже, чем в толуоле.

Катионные процессы полимеризации терпенов могут проводиться при сравнительно более высокой, чем полимеризация изобутилена, температуре, что обеспечивает экономию энергии.

Живая полимеризация терпенов характеризуется получением полимерных материалов с узким молекулярно-массовым распределением, что обусловлено отсутствием конкурирующих реакций обрыва и передачи цепи. В классическом варианте скорость инициирования значительно выше скорости полимеризации, а молекулярная масса полимера зависит от соотношения мономер – инициатор. Оно подобно «живой» полимеризации на щелочных инициаторах, но не требует исключения воды. Этот метод позволяет вести полимеризацию в полярных растворителях (в том числе и в воде).

Замена растворителей (толуола, этилбензола) на менее токсичные является актуальной проблемой технологии полимеризации. В этом плане перспективно использование биодизеля (метилового эфира олеиновой кислоты), который по технологическим свойствам соответствует требованиям «зеленой» технологии.

При полимеризации терпенов конечные продукты имеют сравнительно невысокую молекулярную массу, но являются отличными агентами повышения клейкости эластомеров. Клеи могут наноситься в виде раствора или в виде эмульсии. Как правило, такие клеи имеют смешанный состав, включающий эластомеры и воски. Они могут найти применение в качестве уплотнителей и герметиков.

Большинство терпеновых смол получают полимеризацией в растворе с постепенным добавлением мономера и иницирующей системы. Типичным растворителем является ксилол с иницирующей системой $AlCl_3 \cdot H_2O$. Для полимеризации β -пинена требуется 2,5 % от мономера, для α -пинена 4–8 %. Наиболее высокие выходы получают при 30 °С для β -пинена и 40 °С для α -пинена. Максимальная конверсия достигается после выдержки в течение 2–3 часов.

Мировое производство полимеров на основе терпенов в 2000 г. составило 117700 т. Из экологических проблем, связанных с этими полимерами, необходимо отметить образование значительных количеств отходов из-за использования $AlCl_3$ и необходимости его удаления.

Исследовалась также полимеризация с раскрытием циклов на различных каталитических системах в среде ароматических и терпеновых растворителей.

Обобщая, можно отметить возможность использования получаемых на катионных инициаторах полимеров в указанных выше направлениях. Но при этом нужно учитывать значительные расходы на достижение низких температур и необходимость уменьшения количества отходов.

3.4. РАСТИТЕЛЬНЫЕ МАСЛА КАК ВОЗОБНОВЛЯЕМОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛИМЕРОВ

Растительное масло в основном состоит из триглицеридов на основе различных кислот с 8–24 атомами углерода. Основой кислот льняного масла является линолевая кислота. Рапсовое масло обогащено олеиновой кислотой, пальмовое масло богато олеиновой и лауриновой кислотами. Кислоты растительных масел содержат в своей структуре различные функциональные группы – гидроксильные, эпоксидные, конъюгированные двойные связи. Подсолнечное масло содержит до 93 % фрагментов эфиров

олеиновой кислоты, которая может использоваться для химических превращений с целью получения разнообразных полимерных композиций.

Растительные масла применяются в качестве исходного сырья для полимерных материалов. Первым видом таких полимеров были глифталевые смолы (алкидные), а также эпоксидные смолы. Алкидные смолы обычно получают взаимодействием растительных масел со фталевым ангидридом, эпоксидные смолы получают в результате превращения двойных связей под действием надкислот по реакции Полежаева. Эпоксидные смолы на основе производных линолевой кислоты использованы для получения сшитых продуктов, для получения экологически чистых композиций.

Растительные масла могут также использоваться для синтеза полиуретанов с высокими физико-механическими показателями, сополимеров со стиролом.

Введение акрилатных, малеинатных, коричных фрагментов в структуру растительного масла позволяет получать сшитые полимерные композиции. Модифицированное масло может быть получено также реакцией с норборненом с последующей сшивкой по двойным связям.

Озонолизом растительных масел синтезированы адипиновая, азелаиновая кислоты, с использованием которых получены смешанные полиэфиры, пригодные для изготовления клеев, пленочных, волокнистых материалов. Смешанные поликарбонаты могут быть получены реакцией дифенилпропана с продуктом озонолиза жиров.

Значительные перспективы имеет получение модифицированных масел по реакции метатезиса с алифатическими диенами. Использованием в реакции метатезиса акролеина, акрилонитрила, акриловой кислоты могут быть введены соответствующие функциональные группы в конечный продукт, пригодный для дальнейшей переработки.

Таким образом, использование растительных жиров является перспективным направлением синтеза широкого спектра низкомолекулярных и полимерных материалов на основе этой возобновляемой сырьевой базы.

3.5. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЭТАНОЛА

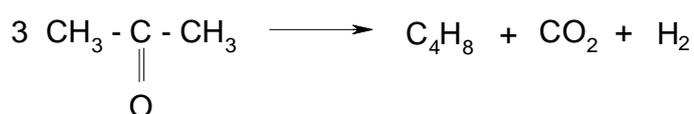
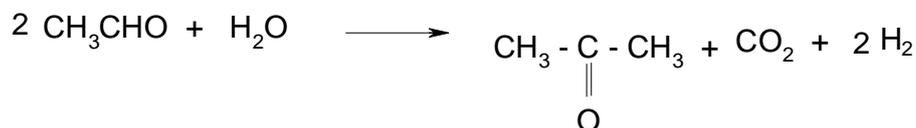
Объем выпуска этанола, получаемого из тростникового сахара, свеклы, картофеля и других источников углеводов позволяет планировать широкое его использование для получения «зеленого» полиэтилена. При условии уже сегодня возрастающего выпуска генно-модифицированных источников сахара, затраты на 1 л этанола к 2016 г. снизились с 3,5 до 0,45 долларов. Цена указана без учета стоимости браги. Дополнительным фактором снижения стоимости сахара является использование в качестве топлива богассы – волокнистого остатка сахарного тростника после извлечения из него сока, который может также использоваться в качестве корма для скота.

Другими сырьевыми источниками этанола являются газы металлургических и коксохимических предприятий, состоящие из CO и H₂, перерабатываемые в этанол по технологии компании Lanza Tech.

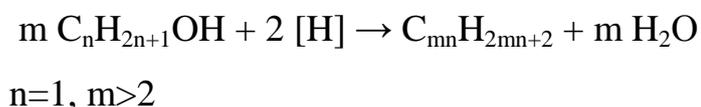
Наряду с этанолом по этой технологии могут быть получены пропанол, ацетон, бутандиол, н-бутанол, янтарная кислота, изопрен. Ценной особенностью этих технологий является использование в качестве сырья непищевых реагентов. Разрабатываются процессы синтеза этих же продуктов и из смеси CO₂ и водорода.

Этанол по разработкам С. В. Лебедева и И. И. Остромысленского эффективно используется для получения бутадиеновых каучуков. Парофазной дегидратацией этанола на псевдооживленном окисноалюминиевом катализаторе с селективностью 99,5 % и конверсией 99,5 % получен этилен, пригодный для полимеризации в полиэтилен и сополимеризации в этилен-

пропиленовые каучуки. В присутствии наноразмерного окисного цинк-циркониевого катализатора из этанола получен изобутилен, перерабатываемый по диоксановому методу в изопрен, и далее в изопреновые каучуки:

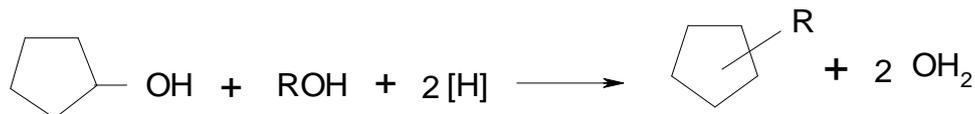


Сополимеризацией изобутилена с изопреном получают бутилкаучук. Разработаны каталитические системы, позволяющие из спиртов $\text{C}_2 - \text{C}_5$ получать алканы с удвоенным числом атомов углерода по так называемой восстановительной дегидратации.



В качестве катализатора для таких превращений используется модифицированный алюмоплатиновый катализатор, выдержанный при температуре 450°C в атмосфере восстановителя.

Молекулы одноатомных спиртов с различной углеродной структурой способны вступать в реакции кросс-конденсации, давая в качестве продукта углеводород, суммарно состоящий из структур исходных спиртов.



Добавки глицерина и ацетона, участвуя в этой реакции, повышают выход конечного продукта с 30 до 46 %.

Образование связей С–С при взаимодействии этанола с кетонами или трехатомными спиртами (глицерин) является новым способом получения углеводородов (в том числе моторного топлива). При этом могут быть использованы побочные продукты производства биодизеля (глицерин) и фенола (ацетон). В таблице приведены данные о конверсии этанола и смесей этанола с глицерином и этанола с ацетоном в алканы.

Конверсия этанола и смесей этанола с глицерином и ацетоном в алканы

Продукты	Выход, масс.%		
	EtOH	EtOH+20%С ₃ H ₅ (OH) ₃	EtOH+20%Me ₂ CO
H ₂	0,3	0,1	0,2
C ₁	5,6	4,7	7,6
C ₂	12,3	11,3	14,0
C ₃ –C ₁₂	30,6	41,4	46,3
CO+CO ₂	45,2	35,5	29,4
Оксигенаты	5,1	5,8	1,6
Ароматические углеводороды	0,5	0,6	0,7
Циклические углеводороды	0,4	0,4	0,2
Σ	100,0	100,0	100,0

Катализ – одна из наиболее инвестиционно привлекательных областей биотехнологии. Мировой рынок биокатализаторов, включая ферменты, субстраты, а также устройства на их основе, оценивается в десятки миллиардов долларов и постоянно растет.

Масштабность сферы применения ферментов и катализаторов на их основе определяется возрастающим вкладом биокаталитических технологий в экономику развитых стран. В ближайшее десятилетие сохранят актуальность исследования по применению биокатализаторов для целей промышленности, сельского хозяйства, тонкого органического синтеза, защиты окружающей среды, медицинской и экологической диагностики; для разработки лекарственных средств на основе ферментов и их регуляторов; для получения и использования возобновляемых источников энергии и экологически чистых топлив.

Важность катализа в полимерной химии подтверждается такой исторической последовательностью фактов. Берцелиус в 1836 г. сформулировал концепцию катализа и каталитической активности. Карл Циглер и Джулио Натта в 1963 г. получили Нобелевскую премию за исследования в области полимеризации олефинов. В 2000 г. Нобелевская премия присуждена за электропроводящие полимеры, а в 2001 г. – за исследования в области ассиметрического катализа, в 2005 г. – за метатезисный катализ олефинов. В ходе разработок технологий в соответствии с принципами «зеленой» химии катализ, и особенно биокатализ, будут иметь основополагающее значение.

Каталитические процессы обеспечивают максимальную эффективность использования исходного сырья, оцениваемого по *E*-фактору значением

близким к 1, под которым понимают количество целевых продуктов, отнесенное к количеству исходного сырья. Идеальным вариантом является 100 % использование сырья. Реально всегда имеет место частичное превращение реагентов в побочные продукты. Разработка эффективных катализаторов для синтеза новых полимеров на основе возобновляемого сырья – лигнина, полисахаридов, триглицеридов, политерпенов, монотерпенов, фуранов, лактидов, каучуконосов – является крупной актуальной проблемой в области технологии биоразлагаемых полимерных материалов.

4.1. СВЕРХКРИТИЧЕСКИЕ ЖИДКОСТИ (СК) В ПОЛИМЕРНОЙ ХИМИИ

Перспективным направлением «позеленения» технологии полимерных материалов является использование сверхкритических жидкостей.

Сверхкритическое состояние вещества достигается при определенных высоких температурах и давлениях. Суть сверхкритического состояния в том, что имеет место усреднение свойств паровой и жидкой фаз с исчезновением границы раздела между ними, и оно связано с изменением физико-химических свойств, проявляющихся с возрастанием растворяющей способности, электро-, теплопроводности, уменьшением плотности.

Вода в сверхкритическом состоянии хорошо растворяет углеводороды.

Наибольший интерес представляют вода и углекислота, которые являются наиболее дешевыми, нетоксичными и доступными средами для сверхкритических технологий.

В практике уже сложились два направления использования: экстракция веществ из различных материалов (ценного сырья из отходов, различных компонентов из растительного сырья), и проведение химических превращений, не возможных в иных условиях.

Для сверхкритических жидкостей характерна способность растворять неполярные соединения, что связано с низкой вязкостью жидкости и высокой диффузионной способностью веществ в них.

Использование СК обеспечивает повышение производительности установок, уменьшение затрат электроэнергии позволяет уменьшить объем реакционного оборудования.

Уже освоены процессы извлечения кофеина из кофейных зерен, асфальтовых примесей из смазочных масел. Разработаны схемы фракционирования полимеров на примере полиэтилена высокого давления (выделены фракции, различающиеся кристалличностью, молекулярной массой).

Эффективно применение жидкостей как осадителей полимерных фракций. Разработана технология окрашивания полиэфирных волокон. Разработаны технологии модификации поверхности изделий из полиакрилатов. Износостойкость изделий при этом возрастает в несколько раз.

Высокая растворимость водорода в СК позволяет интенсифицировать процессы гидрирования. Перспективно использование сверхкритической воды для окисления органических веществ различной природы, в том числе и высокотоксичных соединений – в так называемых «печах без выхлопа», то есть на установках без выброса вредных веществ.

4.2. ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ В СИНТЕЗЕ ПОЛИМЕРОВ

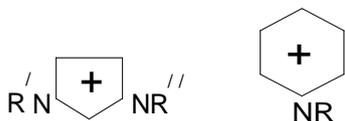
Степень «зелености» полимерных материалов во многом зависит от природы и свойств применяемых растворителей, так как в некоторых процессах полимеризации количество используемого растворителя может составлять до десятикратного от объема мономера и значительные количества их теряются, являясь загрязнителем атмосферы.

Одним из перспективных направлений решения проблем, связанных с применением растворителей, является использование так называемых «ионных жидкостей» – веществ, состоящих только из ионов. Это могут

быть обычные неорганические соли. Однако количество таких солей, способных быть в жидком состоянии при комнатной температуре, ограничено ($T_{\text{пл}} \text{TiCl}_3 - 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{пл}} \text{SnBr}_4 - 30 \text{ }^\circ\text{C}$).

Структуры органических ионных жидкостей:

– катионы:



– неорганические анионы:



– органические анионы:



В последнее время получены смеси органических солей с галогенидами алюминия (AlCl_3 , AlBr_3), которые являются жидкостями при температуре ниже комнатной. Структуры таких органических солей чаще всего состоят из органического катиона и неорганического аниона.

С точки зрения оценки перспектив использования их как растворителей, нужно отметить наличие ряда ценных свойств:

1. Температура плавления их лежит в широком интервале температур – от 90 до 200 $^\circ\text{C}$.

2. Будучи нелетучими, они могут быть использованы в процессах с глубоким вакуумом.

3. Обладая высокой растворяющей способностью, они могут быть использованы для получения растворов смесей различных веществ. Они со-

вместимы с обычными растворителями (бензолом, толуолом, метиленхлоридом и др.).

4. Эти жидкости характеризуются высокой химической и термической стабильностью.

5. Будучи безводными и апротонными веществами, они предотвращают сольволиз, обеспечивают устойчивость веществ, разлагающихся в большинстве молекулярных растворителей.

6. Они обладают каталитической активностью в реакциях Дильса-Альдера, Фриделя-Крафтса.

7. Они имеют низкую плотность и низкую вязкость.

8. Изменяя структуру аниона и катиона, можно менять их гидрофильность в широких пределах.

С учетом сказанного перспективно их использование в процессах как заменителей традиционных органических растворителей.

В полимерной химии перспективно их использование в реакциях, протекающих по механизму замещения и присоединения, в процессах полимеризации олефинов для замены ароматических, гетероциклических растворителей.

В современной химии под «ионными жидкостями» понимают чисто органические соли или смеси органических и неорганических солей, находящихся в жидком состоянии при комнатной температуре.

Жидкие органические соли в зависимости от структуры катиона и аниона отличаются по свойствам с учетом того, что в роли катиона выступает объемное четвертичное соединение классов диалкилимидазолия, алкил аммония, алкил фосфония, алкил пиридиния. В роли противоиона – аниона – небольшие по размеру органические или неорганические соединения: NO_3^- , NO_2^- , BF_4^- , Cl^- , Br^- , ClO_4^- , SbF_6^- и органические: $\text{CH}_3^- \text{COO}^-$, $\text{CH}_3^- \text{SO}_3^-$, CH_3COO^- , $\text{C}_4\text{H}_9^- \text{SO}_3^-$.

Жидкость может состоять из одной органической соли или смесей солей. Большее применение находят бинарные смеси органических и неорганических солей – галогенметаллатные ионные жидкости. Свойства таких жидкостей зависят от соотношения компонентов. В зависимости от соотношения солей, жидкости могут быть нейтральными веществами, кислотами или основаниями Льюиса.

В настоящее время наиболее изученными являются жидкости на основе солей 1,3 диалкилзамещенного имидазолия



Опубликован ряд работ по синтезу олигомеров и полимеров на основе ММА, олефинов, бензола, этилбензола, антрацена и др.

При барботаже этилена через слой ионной жидкости со слабокислотными свойствами хлорид (1-этил-3-метил имидазолия), содержащий AlCl_3 , при давлении 1 атм. происходит быстрое образование полиэтилена с $T_{\text{пл}}=120\text{--}130$ °С. Подобраны каталитические системы, обеспечивающие образование полимеров с количественным выходом.

С выходом 85 % получены димеры и олигомеры пропилена. Катализатор на основе Ni^{2+} растворяли в ионной жидкости, состоящей из AlCl_3 и галогенида четвертичного аммония.

В ионных жидкостях с выходом до 90 % получены полимеры на основе бензола и степенью полимеризации 90 с хорошей растворимостью.

Проведена электрохимическая полимеризация бензола, нафталина, антрацена, дифениламина в цетилпиридиний хлориде с добавлением AlCl_3 в соотношении 1:2 при комнатной температуре. Получены линейные полимеры с высокой электропроводностью.

Изучены закономерности электрохимической полимеризации ряда ароматических углеводородов.

Замена легколетучих органических растворителей на ионные жидкости будет способствовать улучшению состояния окружающей среды.

Хорошая растворяющая способность ионных жидкостей позволит уменьшить объем реакционной аппаратуры.

Уже имеются разработки по промышленной олигомеризации, полимеризации, циклоприсоединению.

Хорошие растворяющие свойства ионных жидкостей являются предпосылкой для использования их в поликонденсационных процессах.

Ионные жидкости катализируют процессы, протекающие по электрофильному и нуклеофильному механизмам. Способность растворять алифатические и ароматические альдегиды, карбоновые кислоты, амины, кетоны явилась предпосылкой для синтеза поликонденсационных полимеров.

Эти растворители оказывают влияние на кислотно-основные свойства функциональных мономеров, то есть влияют на реакционную способность и, как показали результаты исследований, могут активировать процессы, протекающие в традиционных органических растворителях, при синтезе полиимидов, бензимидазолов, позволяют получать более высокомолекулярные продукты при взаимодействии диаминов с диангидридами.

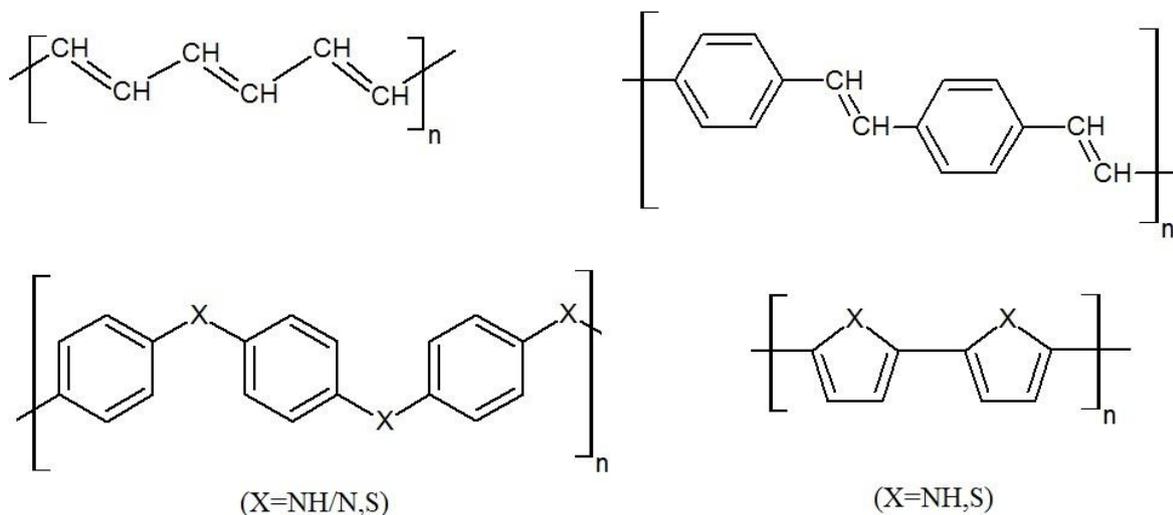
Аналогичные закономерности отмечены при взаимодействии диаминов с хлорангидридами кислот.

Нелетучесть ионных жидкостей является важным преимуществом перед алифатическими и ароматическими растворителями, позволяющим регенерировать их со значительно меньшим расходом тепловой энергии при незначительных потерях.

5.1. «ЗЕЛЕННЫЕ» ПОЛИМЕРЫ В ЭЛЕКТРОНИКЕ

Эра органических светоизлучающих диодов началась в 1987 г., когда доктором Тангом, сотрудником компании Eastman Kodak была обнаружена электролюминесценция трис(8-оксихинолята) алюминия в составе двухслойного устройства, содержащего между анодом (окисью индия) и магний-серебряным катодом, кроме алюминиевого комплекса, дырочно-проводящий слой триарилдиамин. Два года спустя с открытием проводящих полимеров Аланом Хигером, Аланом МакДиормидом и Хидеки Широкавой, началась технология полимерных светодиодов, за что в 2000 году названные ученые были удостоены Нобелевской премии.

В настоящее время наиболее интенсивно ведутся исследования с полимерами, приведенными ниже



Структуры различных проводящих органических полимеров.
 Полифениленвинилен, полиацетилен, политиофен ($X=S$) и полипиррол ($X=NH$),
 полианилин ($X=N, NH$) и сульфид полифенилена ($X=S$)

Эффект свечения этих полимеров был открыт группой профессора Р. Френда в 1990 г. Желто-зеленый цвет излучали диоды на базе полифениленвинилена при подаче напряжения 5–10 В. Первыми электронными приборами на основе полимеров стали светоизлучающие диоды (СИД). Результатом развития исследований в этом направлении было создание приборов с высокой яркостью свечения и создание прозрачных светоизлучающих приборов (Transparent Organic Light Emitting Diode – TOLED), работающих под действием электрического тока в результате рекомбинации в электролюминесцентном слое.

Конечным результатом этих исследований является создание полноцветных экранов и разработка сверхтонких органических дисплеев, толщиной всего 100 мкм. Создание тонкопленочных транзисторов (ТПТ) привело в конечном счете к эффективным, легким, компактным приборам, изготовленным полностью из органических материалов. Их основным достоинством является простая технология изготовления, пригодная для массового производства. Другим направлением работ является создание на основе полимеров органических лазеров, которые значительно дешевле полупроводниковых и имеют широкий спектральный диапазон.

Развитие OLED–технологии (Organic Light Emitting Diode) шло по двум направлениям, заложенным Тангом и Френдом: на базе «малых» молекул на основе металлоорганических комплексов и на базе сопряженных полимеров.

Недостатками первого направления являются высокая стоимость, обусловленная необходимостью применения вакуумной техники, а также отсутствие гибкости получаемого изделия. Использование светоизлучающих полимеров значительно проще, так как изделия могут быть изготовлены простым нанесением пленки полимера из раствора. При этом получаемые изделия обладают гибкостью.

Основной характеристикой светоизлучающих устройств является квантовый выход. В настоящее время он у приборов на основе «малых» молекул в 2–3 раза выше, чем на основе полимеров.

Пока с использованием OLED–технологии изготавливаются только дисплеи, но уже имеются разработки для приборов освещения.

Приборы на основе OLED–технологии уже сегодня обладают рядом преимуществ:

- 1) маленький размер и вес;
- 2) отсутствие подсветки и обогрева при пониженной температуре;
- 3) отсутствие такого параметра как угол обзора (изображение видно без потери качества при любом угле обзора);
- 4) мгновенный отклик матрицы (время отклика измеряется микросекундами), изображение не смазывается при «разгоне» матрицы.
- 5) более качественная цветопередача;
- 6) более низкое энергопотребление при той же яркости;
- 7) малая рассеиваемая мощность светящейся поверхности;
- 8) наличие гибкости панели;
- 9) возможность восприятия изображения при сильном внешнем освещении;
- 10) возможность получения изображения на прозрачном экране;
- 11) широкий диапазон рабочих температур (от $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+100\text{ }^{\circ}\text{C}$);
- 12) возможность создания изображений на большой площади;
- 13) перспектива – снижение стоимости приборов по мере совершенствования технологии их изготовления.

Из недостатков технологии можно отметить: высокую стоимость по сравнению с жидкокристаллическими и неорганическими светодиодами: сравнительно небольшой срок службы, что ограничивает возможность изготовления долговечных приборов.

Однако уже найдены способы решения этих проблем.

В настоящее время OLED–технологии применяются в мобильных телефонах, цифровых камерах, бортовых компьютерах, GPS–навигаторах, для цифровых индикаторов в приборах ночного видения и др.

Благодаря использованию OLED–технологий снизится вес компьютеров, уменьшится их толщина, энергопотребление.

Проводящие пленки с разной окраской проявятся в дизайне одежды, упаковке продуктов, отделке интерьеров помещений, автомобилей и т. д.

Учитывая высокую эффективность трансформирования электрической энергии в световую, можно уверенно говорить об огромных перспективах развития OLED–технологий в самых различных направлениях, которые в настоящее время возможно еще не прошли апробацию: уже имеется возможность «печатать» изделия электроники на обои. В целом новые изделия электроники на основе электропроводящих полимеров революционно изменят условия эксплуатации электронного оборудования, создадут предпосылки для новых принципов организации труда, обучения, быта. По-другому будут решаться проблемы освещения в помещениях и на открытых площадках.

Технологии OLED активно развиваются: ежегодно на 30 % повышается эффективность их действия, и на столько же снижается себестоимость.

Некоторые передовые фирмы по производству электроники сейчас активно работают над исследованием новой феноменально-многообещающей технологии на основе полимерных полупроводников.

На данный момент полупроводники, из которых состоит вся окружающая нас электроника, начиная от наручных часов, до новейших ноутбуков, изготовлены из кристаллов кремния. Что же даст новая технология на основе полимеров?

Это настоящий прорыв в электронных технологиях. Это монитор компьютера, который можно изгибать, сворачивать, как обычную бумагу, он не боится ударов, его можно будет даже порезать ножницами, и он будет

работать. Это мобильный телефон, из которого можно развернуть сверток монитора, и смотреть видео, как на телевизоре, или побродить по интернету, а самое главное – такой монитор будет в десятки раз дешевле стандартных обычных современных мониторов.

Обычные лампочки и нынешние лампы–экономки заменят полимерные сверхэкономные светодиодные пластины, порезанные на куски нужного размера и приклеенные к потолку как обои.

Полимерная технология дает еще одно преимущество: более простое изготовление электронных устройств, например, процессоров. Это удешевит электронику так, что она почти ничего не будет стоить.

Солнечные батареи на основе фотополимеров будут стоить недорого. Сейчас главным недостатком существующих аккумуляторных батарей (свинцовых, литиевых, солнечных и др.) является высокое соотношение «цена–ресурс». В новых солнечных батареях этого недостатка не будет, так как срок службы электрополимеров, по прогнозам ученых, составит около 1 миллиона лет. Это уже почти «вечный двигатель»! Единственным недостатком для использования этих батарей будут только тучи и ночь.

Для зимнего отопления дома также можно будет использовать солнечные батареи, это снизит стоимость отопления, даст возможность решить экологические проблемы и позволит максимально автоматизировать и упростить отопительные установки.

Вся эта фантастика, по словам ученых, будет «совсем скоро» реальностью.

5.2. «ЗЕЛЕННЫЕ» ШИНЫ И ТОРМОЗНЫЕ НАКЛАДКИ

Автомобили при движении подвергаются ряду воздействий: механическое трение, аэродинамическое воздействие, сопротивление со стороны покрышек и др. Роль «зеленых» шин проявляется в уменьшении сопротивления качению. Установлено, что на долю потерь за счет шин приходится около 20 % расхода топлива. Материалы шин нагреваются, деформируются, механически разрушаются. Этим и объясняется повышенный расход топлива и соответственно увеличение количества выхлопных газов.

С другой стороны, загрязнение атмосферы происходит в результате работы тормозной системы: истирания тормозных накладок, измельчения протектора.

Шведскими учеными установлено, что главным источником меди, кадмия, свинца, сурьмы, цинка в атмосфере городов являются тормозные накладки. Источником цинка являются автопокрышки, в состав которых в качестве компонента вулканизации вводят до 2 % оксида цинка.

Установлено, что сопротивление качению и, соответственно, износ покрышек могут быть уменьшены заменой сажи в рецептурах протектора на оксиды кремния («силика»), кукурузным крахмалом. Фирма «Michelin» заменила 95 % технического углерода на оксиды кремния, благодаря этому снизился расход горючего, уменьшилось количество углекислого газа на 4 г на километр пути, увеличилась износостойкость протектора на 25 %, улучшилось сцепление с мокрой и заснеженной дорогой.

Ряд западноевропейских производителей шин уже освоили промышленную технологию «зеленых» шин.

Особенностью современных шин, производимых в Европе, является улучшение качества эксплуатации, под которыми понимается экономия топлива, снижение шумности вне автомобиля и в салоне, уменьшение выбросов углекислого газа в атмосферу, повышение износостойкости. Ука-

занные изменения явились следствием того, что в 1992 году в Европе была разработана концепция «зеленых» шин.

Сибуровский научный центр «НИОСТ» с 2001 г. тоже начал разработку проекта «зеленых» шин и в 2004 г. были выпущены первые опытные образцы.

«Зеленые» шины пока на 5–10 % дороже обычных аналогов, но давая экономию 5 % топлива, уменьшая выбросы углекислого газа, обеспечивая лучшее сцепление с мокрой дорогой, они становятся конкурентноспособными.

С другой стороны, переход на «зеленые» шины, начатый в Европе, и подкрепленный законодательно, потребует ускорения этих работ. С учетом того, что ряд российских производителей поставляет свою продукцию за рубеж (в основном в Африку и Азию). Нужно отметить, что пока производственная база по основным материалам для таких шин в России очень слаба. Многие компоненты закупаются за рубежом, используемые технологии получения резиновых смесей устарели.

Экологичность покрышек во многом зависит от экологичности технологии основного компонента резиновых смесей – каучука. В этом плане разработанная в СССР в тридцатые годы технология натурального каучука из коксагыза начинает пользоваться спросом, что является залогом успешного решения проблемы «позеленения» шин и в России.

5.3. «ЗЕЛЕННЫЕ» ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Основная масса современных лакокрасочных материалов базируется на растворах полимерных композиций в органических растворителях, доля которых в общем количестве загрязнений атмосферы составляет до 10 %. Основное количество паров растворителей выделяется на стадии нанесения лакокрасочных материалов и формировании покрытий.

Значительная часть паров растворителей образуется при мытье и чистке оборудования после использования лакокрасочных материалов.

В Европе использование растворителей в разных сферах деятельности регламентируется законодательством. Разработаны регламенты и рекомендации по использованию растворителей в составах дезодорантов, лаков для волос, очистителях стекол, покрытиях для древесины, отделочных декоративных красках.

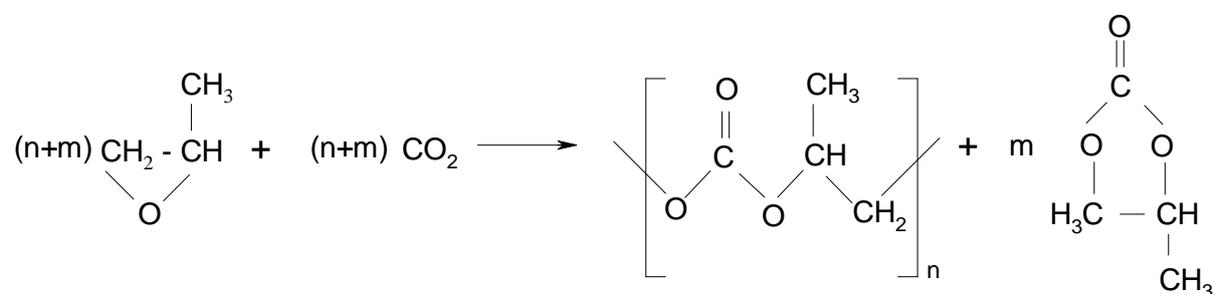
В России также планируется резкое уменьшение выпуска растворных лакокрасочных материалов. Однако конкурировать с международным рынком российские компании пока не могут.

Основные перспективные направления работ по исключению и замене растворителей в лакокрасочной промышленности:

- 1) покраска изделий композициями без растворителей (порошковые технологии нанесения покрытий);
- 2) использование в качестве растворителя или разбавителя воды;
- 3) использование в качестве растворителей сверхкритических жидкостей, которые по растворяющей способности подобны органическим жидкостям (углекислота, вода, низшие углеводороды в сверхкритическом состоянии).

Разрабатываются композиции на основе эпоксида пропилена и двуокиси углерода в присутствии цинкорганических соединений.

Доля CO_2 в композиции составляет около 50 %.



Получаемые поликарбонатные смолы характеризуются высокими физико-химическими свойствами, хорошей совместимостью с другими поли-

мерами, перспективными для получения лакокрасочных материалов, клеевых композиций.

Направление, связанное с использованием воды в качестве растворителя и разбавителя реализуется в виде освоенных промышленностью вододисперсионных красок, в композициях на основе водорастворимых полимеров (полиакриламида и его сополимеров, поливинилового спирта). Использование «зеленых» лакокрасочных материалов особенно актуально при проведении строительных, ремонтных работ, где в значительной степени занят женский труд. В целом использование «зеленых» растворителей, новых полимерных материалов, полученных по современным безотходным технологиям, обеспечивает «позеленение» строительных работ.

Новым подходом в создании экологически безопасных лакокрасочных материалов являются ретиспергируемые олигомерно-полимерные порошки, способные образовывать устойчивые водные дисперсии, для которых характерны: простота применения, стабильность при пониженных температурах, пожаро-, взрывобезопасность, дешевизна упаковки. Они представляют собою сухую порошковую смесь минерального вяжущего, наполнителя, пигмента, полимерного связующего, и различных функциональных добавок. В качестве минерального вяжущего наиболее часто используются цемент, известь или гипс. Получение жидкого лакокрасочного материала проводится непосредственно перед использованием путем смешения с водой.

6.1. ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ПОЛИМЕРА, ВЛИЯЮЩИЕ НА ЕГО СПОСОБНОСТЬ К БИОДЕГРАДАЦИИ

Как известно, все синтетические полимеры можно разделить по строению их главной цепи на карбоцепные и гетероцепные. Последние содержат гетероатомы (-O-CO-, -NH-CO-, -O- и др) в главной цепи, именно в этих участках цепи начинается процесс биоразложения. Разложение полимеров, происходящее под каталитическим влиянием бактерий и других биологических объектов, лучше всего происходит в присутствии влаги.

Поэтому к числу биоразлагаемых полимеров относятся гидрофильные полимеры, то есть полимеры, поверхность которых хорошо смачивается водой. Такими полимерами являются, прежде всего, природные гетероцепные полимеры целлюлоза, крахмал, а также синтетические полиамиды, сложные, простые полиэфиры. Однако не любой полиамид или полиэфир легко подвергаются биоразложению. Это зависит от количественного соотношения в структуре его макромолекулы неполярных и полярных участков, групп -CH₂- и -O-CO-, -NH-CO-. Поэтому поликапроамид, или полиамид-6, склонен, хотя и достаточно медленно, к биоразложению, а полиамид-12, имеющий звено цепи {CO-(CH₂-)₁₁-NH-}n, биоразложению практически не подвергается.

Таким образом, строение полимера определяет способность его к биодegradации. Они хорошо деградируют в водной среде, которая является средой для гидролитического биоразложения набухающих или растворяющихся в ней полимеров. Ферменты, выделяемые микроорга-

низмами, сами являются макромолекулами, в случае гидрофильных полимеров они диффундируют через водную среду в полимер. В случае нерастворимых в воде материалов ферменты могут проникнуть лишь к поверхности полимера, поэтому для биodeградации имеет большое значение площадь поверхности, определяемая дисперсностью разлагаемого материала.

Для биоразложения полимера имеет значение его фазовое состояние: кристаллические полимеры труднее подвергаются биоразложению, чем аморфные. Влияет на биоразложение молекулярная масса полимера: чем она выше, тем дольше идет разложение полимера на низкомолекулярные вещества (углекислый газ, метан, воду) и биомассу, образующуюся в ходе разложения полимеров и полимерных материалов. Имеет значение подвижность цепи, так как она ведет к увеличению свободного объема, тем самым повышая доступность полимера к проникновению в него ферментов. Поэтому цепи, содержащие жесткие ароматические циклы, разлагаются с трудом в отличие от полимеров того же класса, содержащих углеводородные группы, в особенности разделенные гетероатомами (например, полиэтиленоксид хорошо биоразлагается в отличие от полифениленоксида).

Одним из показателей уровня развития индустриального общества является количество полимерных материалов, используемых в быту, приходящихся на душу населения страны.

В целом этот показатель непрерывно растет во всех странах, растет он и в России. Следствием этого роста является накопление огромного количества амортизованных изделий в окружающей среде, из-за того, что полимерные изделия, отслужив свою целевую функцию, практически не претерпев каких-либо изменений, попадают на свалки. В современных условиях дальнейшая их судьба может складываться по-разному. В высокотехнологичных странах, там, где отлажен отдельный сбор амортизованных изде-

лий, их сортировка, очистка налажен рециклинг – повторное использование полимерной матрицы для изготовления изделий нового, а иногда и прежнего назначения.

В некоторых странах доля повторного использования полимеров может достигать до 50 % и более. При этом государство не только поощряет такие подходы, но и законодательно их поддерживает. Параллельно с наращиванием использования рециклинга интенсивно ведутся исследования и развиваются промышленные технологии полимерных материалов, способных разлагаться в условиях окружающей среды с образованием компоста, пригодного для использования в качестве удобрений, воды и углекислого газа. Речь идет о так называемых алканоатах – продуктах поликонденсации оксикарбоновых кислот, молочной (полилактаты), валериановой (поливалераты), и других, обычно получаемых методом биотехнологии.

Широко ведутся исследования по введению биоразлагаемых полимерных добавок природного происхождения крахмала, целлюлозы, хитина, хитозана в полиэтилен, полипропилен с целью ускорения их разложения в условиях окружающей среды.

Самым оптимальным решением проблемы «полимерного мусора», по мнению специалистов, является создание и освоение широкого круга полимеров и композитов с регулируемым сроком службы. Отличительной особенностью таких материалов является их способность сохранять потребительские свойства в течение всего необходимого периода эксплуатации, после чего быстро разрушаться в естественных условиях до низкомолекулярных соединений, способных участвовать в природном круговороте веществ. Создание таких полимерных материалов, называемых биоразлагаемыми, или биodeградебельными, является приоритетным направлением научно-исследовательских и практических разра-

боток, реализация которых позволит минимизировать загрязнение окружающей среды.

Полиоксиалканоаты

Первым из полиоксиалканоатов был получен полиоксибутират. В настоящее время известно свыше 100 различных полиоксиалканоатов. Полиоксиалканоаты накапливаются в бактериальных клетках в виде гранул, которые при окрашивании хорошо визуализируются микроскопически. В течение последующих 30 лет особого интереса полиоксибутират (ПОБ) не вызывал. Только после появления в 1958 году первой работы по физиологической роли ПОБ к данному соединению возник интерес. В этой работе авторы установили, что накопление ПОБ в бактериях происходит при высоких значениях соотношения углерод/азот в среде, а его распад наблюдается при отсутствии экзогенных источников энергии и углерода. Это позволило им предположить, что ПОБ является внутриклеточным резервным соединением.

До конца 1973 г. ПОБ вызывал интерес главным образом в связи с его физиологической ролью в жизнедеятельности микроорганизмов и обусловленностью влиянием факторов среды на его синтез. Разразившийся осенью 1973 г. нефтяной кризис и последующий рост цен на нефть как не возобновляемый источник энергии и сырья привел стран-участниц ОПЕК, контролирующую рынок пластмасс, к пониманию необходимости поиска альтернативных нефтехимическому синтезу полиолефинов способов получения пластиков. Большой интерес вызвало сообщение о том, что бактериальный полиоксибутират термопластичен подобно полипропилену. Выявленные другие свойства ПОБ – биоразрушаемость, биосовместимость, пьезоэлектрические свойства заинтересовали химиков.

В последующие годы интерес к изучению процесса биологического синтеза полиоксибутирата расширялся. Было установлено, что ПОБ синте-

зируется с различными выходами многими микроорганизмами (к настоящему времени их насчитывается свыше 300) с использованием различных субстратов. Однако для промышленного применения было выделено всего несколько высокопродуктивных и перспективных микроорганизмов, эффективно синтезирующих ПОБ с использованием ряда субстратов: сахаров, метанола, углеводов, смесей водорода и углекислоты.

Чистый ПОБ, однако, хрупок и мало устойчив к растяжению. Недостаточные эластичность и термостабильность ПОБ затрудняют процессы его переработки, что ограничивает возможные области применения. Если бы полиоксибутират был единственным полиоксиалканоатом, он, вероятно, не имел бы больших перспектив. Однако из активного ила был выделен полимер, свойства которого отличались от полиоксибутирата. Детальный хроматографический анализ показал присутствие в полимере, помимо доминирующей оксимасляной кислоты, оксивалериановой, оксигексановой и оксиоктановой кислот.

Исследования по микробиологическому синтезу полиоксиалканоатов в России начаты в 70-е годы. Однако публикации 70–80-х годов, главным образом, были связаны с изучением физиолого-биохимических особенностей микроорганизмов, принадлежащих к различным таксономическим группам и способных аккумулировать полимер.

В 1977 году был опубликован первый отечественный обзор, подготовленный В. И. Романовым. Автор провел детальный анализ имеющейся литературы по системе биосинтеза, метаболизму поли- β -оксимасляной кислоты у микроорганизмов и ее роли в процессах жизнедеятельности организмов.

С 1990 года в Институте биофизики СО РАН проводятся комплексные исследования закономерностей микробного синтеза полиоксиалканоатов – термопластичных биоразрушаемых полимеров (ПОА), перспективных для применения в различных сферах. Накопленный опыт работы с данным

микробиологическим объектом в течение предыдущих лет и знание характера влияния основных параметров среды на соотношение синтезируемых бактериями азотсодержащих и запасных клеточных макромолекул (углеводной и липидной природы, включая полиоксибутират) позволили за короткий срок оптимизировать условия эффективного синтеза полиоксибутирата.

При поддержке Министерства науки и технологий РФ, в рамках проекта Российского фонда технологического развития был разработан лабораторный технологический регламент получения полиоксибутирата на основе водородного газа для биосинтеза и наработаны первые экспериментальные партии полиоксибутирата. В результате выявленных закономерностей биосинтеза и оптимизированного режима газификации бурых углей научно обоснована, разработана и впервые в биотехнологической практике реализована технология ПОА.

В настоящее время в рамках проекта Международного научно-технического фонда (ISTC) совместно с ООО «Биохиммаш» оптимизируется и масштабируется до уровня опытного производства лабораторная технология производства полимеров и изделий медицинского назначения, развернуты широкие исследования по выявлению новых полиоксиалкананов, изучению условий их синтеза и свойств. В настоящее время известно более 100 различных по структуре полимеров, синтезируемых природными, а также генетически модифицированными микроорганизмами. Этому направлению исследований уделяется большое внимание в связи с тем, что даже при незначительном изменении соотношения мономерных единиц в ПОА могут принципиальным образом изменяться их свойства, в том числе термомеханические.

Полилактид – прозрачный бесцветный термопластичный полимер на основе молочной кислоты, который можно перерабатывать теми же способами, что и традиционные термопласты. Из него получают пленку, волок-

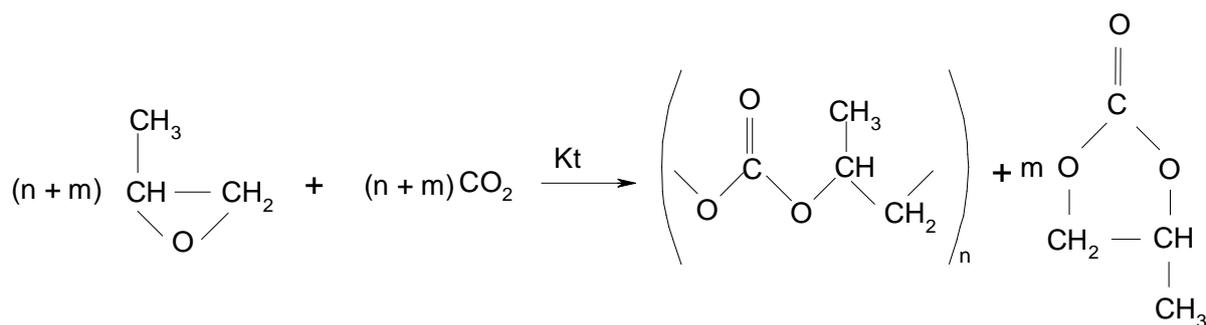
но, листы для термоформовки, упаковку для пищевых продуктов, имплантанты для медицины. В результате пластификации полилактид приобретает эластичность и может заменять полиэтилен, пластифицированный поливинилхлорид или полипропилен.

Срок использования изделий на основе полилактида можно увеличить с помощью ориентации, повышающей модуль упругости и термостабильность полилактида, а также с помощью снижения содержания в пластмассе мономера. Полимер разлагается в компосте за один месяц, хорошо усваивается микробами морской воды.

Полипропиленкарбонат

Полипропиленкарбонат является экологически безопасным, биоразлагаемым, термопластичным, легко перерабатываемым, хорошо смешиваемым с другими полимерами, обладающим хорошим комплексом физико-механических свойств, близких к свойствам полиэтилена, полипропилена, поливинилхлорида и других.

Полимер получается в результате каталитической сополимеризации пропиленоксида с диоксидом углерода на цинкорганических каталитических системах:



Полимер открыт в 1966 г. и до настоящего времени ведутся исследования по совершенствованию инициатора полимеризации. Наиболее эффективными являются дикарбоксилаты цинка.

Важным преимуществом технологии этого полимера является отказ от использования растворителя. Полимеризация протекает в избытке CO_2 , что позволяет уменьшить объем полимеризаторов. Одним из наиболее дешевых и эффективных катализаторов является адипинат цинка. Полимер, полученный с его использованием, характеризуется регулярной структурой, то есть в цепи полимера отсутствуют фрагменты простой эфирной связи, которые могли бы появиться при гомополимеризации окиси пропилена. Оптимальным соотношением мономеров при полимеризации является эквимолекулярное. Полимер очень перспективен.

Придание биоразлагаемости многотоннажным промышленным полимерам (полиэтилену, полипропилену, поливинилхлориду, полистиролу и полиэтилентерефталату) в настоящее время реализуется в трех направлениях:

- введение в состав промышленных пластиков веществ с функциональными группами, способствующими ускоренному фоторазложению полимера (разложение под действием света);
- разработка композиций многотоннажных полимеров с биоразлагаемыми природными добавками, способными инициировать распад основного полимера;
- синтез биоразлагаемых пластических масс на основе промышленных синтетических продуктов.

Очевидным, на первый взгляд, способом придания биоразлагаемости традиционным синтетическим полимерам представляется их компаундирование с биоразлагаемыми компонентами. В качестве таковых в смесях с промышленными полимерами используются крахмал, полиэфир и другие добавки.

Но такие композиции не являются полностью биоразлагаемыми, так как при их компостировании наблюдается быстрое разложение крахмала, а синтетический полимер в большинстве случаев не подвергается раз-

ложению. Поэтому проблема обеспечения биоразлагаемости синтетических полимеров путем введения в их состав природных компонентов в настоящее время не привлекает особого интереса, и основным направлением получения биodeградируемых синтетических пластиков остается синтез соответствующих полиэфиров и полиэфирамидов.

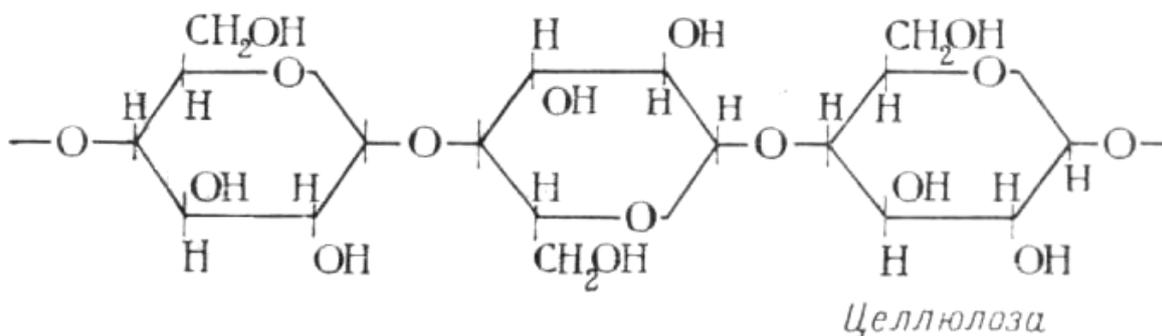
Сложные полиэфиры различного состава являются наиболее распространенными синтетическими биоразлагаемыми полимерами. При их получении используют реакции гомо- и гетерополиконденсации, реакции полимеризации циклов. Полиэфиры получают также биосинтезом из отходов растительного и пищевого сырья. Они способны перерабатываться методами традиционной технологии. Простые полиэфиры представлены полиэтиленоксидом и полипропиленоксидом, которые являются биоразлагаемыми, водорастворимыми синтетическими полимерами. Они находят применение как гомополимеры, так и в виде сополимеров. Следует отметить, что увеличение числа углеродных атомов в оксерановом цикле на одну группу $-CH_2-$ сразу переводит полимер в нерастворимый и соответственно медленнее разлагающийся.

Целлюлоза

В результате процессов фотосинтеза различные наземные и водные растения из углекислого газа продуцируют до 400 млрд. т. в год сухой биомассы. Наибольший интерес среди продуктов фотосинтеза растений привлекала целлюлоза, ежегодный прирост количества которой составляет около 100 млрд. т. Природные целлюлозные волокна (хлопок, лен и другие лубяные волокна) являются существенной частью в балансе сырья для текстильной промышленности. Хлопковая и древесная целлюлоза широко применяется для изготовления бумаги и картона, искусственных волокон, пластмасс и лаков, эмульгаторов и загустителей для нефтяной, текстильной, пищевой и фармацевтической промышленностей.

В наиболее чистом виде целлюлоза содержится в волокнах семян хлопчатника, в зрелом хлопковом волокне целлюлозы – до 99,5 % его массы. Древесина, из которой выделяют целлюлозу для технических целей, содержит (в зависимости от породы дерева, его возраста) 34–45 % целлюлозы. В клеточных стенках большинства растений содержатся полисахариды, лигнин – пространственный полимер ароматического строения, диоксид кремния, смолистые вещества.

Макромолекула целлюлозы состоит из остатков D-глюкозы – моносахарида, углеродный скелет которого содержит шесть атомов углерода. Элементарное звено имеет структуру шестичленного кислородсодержащего гетероцикла. В образовании гликозидной связи между элементарными звеньями, наряду с альдегидной группой, расположенной у первого углеродного атома одного элементарного звена, принимает участие гидроксильная группа у четвертого углеродного атома соседнего звена.



Важной характеристикой строения макромолекулярной цепи полисахаридов является не только направление гликозидной связи, но и ее конфигурация. Гликозидная связь в макромолекуле целлюлозы имеет β-конфигурацию. Гликозидные связи сравнительно легко подвергаются расщеплению под действием воды в присутствии кислотных катализаторов. Это обуславливает относительную неустойчивость целлюлозы к действию водных растворов кислот. В условиях щелочного гидролиза гликозидные связи целлюлозы достаточно стабильны. Однако эта стабильность

характерна лишь для систем, в которых отсутствует молекулярный кислород. Наличие же кислорода приводит к значительно более сложному процессу, включающему последовательно протекающие реакции окисления и гидролиза. Целлюлозу можно рассматривать как полимерный полиатомный спирт, в элементарных звеньях макромолекулы которого содержатся три гидроксильные группы: первичная – у шестого атома углерода и две вторичные – у второго и третьего атомов углерода. Элементарное звено макромолекулы целлюлозы находится в энергетически наиболее выгодной конформации кресла, в которой гидроксильные и гидроксиметильная группы расположены экваториально (располагаются в плоскости, образуемой вторым, третьим и пятым атомами углерода и атомом кислорода пиранозного цикла) и благодаря такому положению обладают высокой реакционной способностью. Свойства гидроксильных групп позволяют в результате их химических превращений осуществить синтез простых и сложных эфиров целлюлозы, продуктов ее окисления.

Наличие гидроксильных групп в молекуле целлюлозы обуславливает высокую гидрофильность целлюлозных волокон. Существенным моментом является их участие в образовании системы внутри- и межмолекулярных водородных связей, определяющих конформацию макромолекулы целлюлозы.

Одна из наиболее важных характеристик целлюлозы – размеры макромолекулы, от которых зависят такие свойства целлюлозных материалов, как, например, вязкость растворов целлюлозы, механические свойства волокон и пленок. Степень полимеризации целлюлозы является показателем, имеющим определенную видовую специфичность: для целлюлозы волокон семян хлопчатника этот показатель составляет от 2–6 тыс. до 13–14 тыс., для целлюлозы лубяных растений – около 9,5 тыс., целлюлозы древесины – 8–8,5 тыс.

Кривые ММР целлюлозы, выделенной из природного целлюлозосодержащего сырья, имеют один максимум (древесная целлюлоза лиственных пород), или два-три максимума (хлопковая целлюлоза, древесная целлюлоза хвойных пород). Такое распределение является результатом деструкции целлюлозы в условиях ее выделения. Для нативной целлюлозы (целлюлозы в тканях растений) характерно наличие на кривой ММР одного узкого максимума при больших значениях степени полимеризации (около 14 тыс).

Макромолекулы целлюлозы в целлюлозных волокнах образуют агрегаты, являющиеся элементами надмолекулярной структуры. Целлюлоза имеет сложную надмолекулярную структуру, простейшим элементом которой являются элементарные фибриллы – ассоциаты макромолекул диаметром до 3,5 нм, содержащие от 600 до 1500 макромолекул. Элементарные фибриллы, в свою очередь, образуют более крупные ассоциаты. В продольном направлении молекулярные цепи целлюлозы, являющиеся аморфно-кристаллическим полимером, проходят через большое число кристаллических и аморфных областей. При этом заметно различается и форма кристаллитов.

Для целлюлозы характерно явление полиморфизма, то есть способность образовывать кристаллиты с различными параметрами элементарной ячейки. Согласно принятым представлениям, нативная целлюлоза относится к структурной модификации «целлюлоза I». Другой важнейшей структурной модификацией целлюлозы является «целлюлоза II», образующаяся в процессе регенерации целлюлозы из ее производных (например, сложных эфиров), при обработке природной целлюлозы концентрированными растворами гидроксидов щелочных металлов с последующей отмывкой щелочи и сушкой. Именно поэтому искусственные целлюлозные волокна (вискозное, медно-аммиачное) часто называют гидратцеллюлозными.

Среди волокнистых материалов нет материала со столь значительными, как у целлюлозы, величинами сорбции (8–14 % при относительной влажности воздуха 65 %) и набухания (60–130 %) при контакте с водой.

Существенную роль играет и физическая структура целлюлозы. Развитая капиллярно-пористая система, межфибриллярные пустоты, а также каналы и микропоры в волокнах природной целлюлозы обуславливают протекание не только истинной сорбции (адсорбции), но и капиллярного поглощения воды.

Разнообразие областей применения материалов на основе целлюлозы и ее производных связаны с возможностью направленного изменения свойств, прежде всего, за счет использования химических реакций с участием функциональных групп и связей полимерной цепи.

Химические свойства целлюлозы определяются наличием гликозидных связей между элементарными звеньями и гидроксильных групп. Наиболее характерный пример реакции деструкции целлюлозы – реакция кислотного гидролиза, продуктом которого является глюкоза. Эта реакция лежит в основе промышленного метода получения этилового спирта. При проведении гидролиза в гетерогенной среде, то есть без предварительного перевода ее в раствор, деструкция идет не до конца. Наблюдаются две резко отличающиеся по скорости стадии: первая, на которой происходит гидролиз аморфных участков структуры, и вторая, со значительно более низкой скоростью, за счет расщепления гликозидных связей.

Структуры, образующиеся по окончании первой стадии гидролиза, микрокристаллическая целлюлоза – представляют собой иглоподобные частицы, длина которых зависит от типа исходной целлюлозы и обусловлена размером ее кристаллитов. Так, для хлопковой целлюлозы величина степени полимеризации этих фрагментов составляет 200–300, древесной – 120–280, целлюлозы вискозных волокон – 30–50.

Микрокристаллическую целлюлозу применяют в качестве наполнителя при приготовлении таблеток лекарственных препаратов, добавок в формовочную массу в производстве керамических и фарфоровых изделий, для стабилизации вододисперсионных красок. Также микрокристаллическую целлюлозу используют в косметической и фармацевтической промышленности, в виде добавок в пищевые продукты.

Взаимодействие целлюлозы с различными окислителями (NaClO_4 , KMnO_4 , NO_2 , HIO_4 , H_2O_2) приводит к образованию производных, содержащих карбонильные и карбоксильные группы. При этом наибольший интерес представляет действие соединений, обеспечивающих преимущественное окисление определенных гидроксильных групп элементарного звена. К таким окислителям относится иодная кислота HIO_4 , при взаимодействии целлюлозы с которой происходит окисление вторичных гидроксильных групп элементарного звена до альдегидных.

Под действием оксида азота (IV) происходит окисление первичных гидроксильных групп элементарного звена до карбоксильных, приводящее к образованию монокарбоксилцеллюлозы. Процесс катализируется алканами, нафтеновыми углеводородами. При этом 15–20 % общего количества окисленных гидроксильных групп приходится на долю вторичных OH-групп.

Диальдегидцеллюлозу можно использовать в медицине в качестве полимерной матрицы для иммобилизации ферментов. Более перспективно применение в этой же области монокарбоксилцеллюлозы, являющейся эффективным гемостатическим материалом, обеспечивающим быстрое прекращение кровотечения из капиллярных сосудов. Важным свойством карбоксилцеллюлозы для применения в медицине является ее способность практически полностью рассасываться в тканях живого организма.

Для получения сложных эфиров в качестве этерифицирующих реагентов используют сильные кислоты, ангидриды и хлорангидриды кислот.

При синтезе простых эфиров целлюлозы в качестве О-алкилирующих реагентов могут выступать алкилгалогениды, диалкилсульфаты, соединения, содержащие гетероциклы или поляризованную двойную связь.

Одной из важнейших характеристик эфиров целлюлозы, с которой связаны способы их переработки в изделия и области практического применения, является их растворимость. Именно путем переработки растворов ксантогената целлюлозы формируют вискозные волокна и пленку (целлофан), переработкой растворов ацетатов целлюлозы – ацетатные и триацетатные волокна и пленку для кино- и фотопромышленности.

Водорастворимые простые эфиры целлюлозы (метил-, карбоксиметилцеллюлоза, а также смешанные эфиры – метилгидроксиэтил, метилгидроксипропилцеллюлоза) используются в качестве веществ, регулирующих вязкость водных растворов и дисперсий буровых растворов в нефте- и газодобывающей промышленности, дисперсий красителей в текстильной промышленности, строительной индустрии, в медицине и пищевой промышленности – при приготовлении мазей, кремов, зубной пасты, мороженого, фруктовых соков, в промышленности моющих средств.

Хитин и хитозан

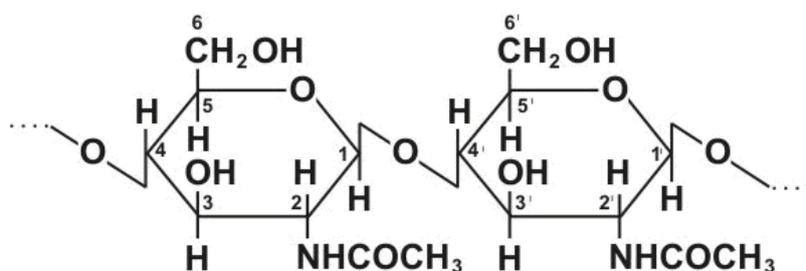
Одним из важных компонентов, содержащихся в отходах от переработки различных ракообразных, является хитин – второй после целлюлозы по распространенности полисахарид.

Хитин является основой скелетной системы ряда насекомых, ракообразных, некоторых видов грибов и бактерий. Прочность названных организмов обусловлена наличием хитин-карбонатного комплекса, образующегося на карбонате кальция как неорганической матрице. В состав этого комплекса входит и белок.

Выделение хитина из этого комплекса проводят последовательными операциями деминерализации (кислотная обработка) и депротонизации (щелочная обработка).

Производство хитина в мире в настоящее время составляет около 3000 т/год, его уникальные свойства при использовании в самых различных областях (медицина, сельское хозяйство) являются предпосылкой для наращивания выпуска.

Структурно – это линейный полисахарид, цепи которого состоят из звеньев 2-ацетиамидо-2-дезоксид-Д-глюкозы, соединенных 1,4-β-гликозидной связью.



Отличием от целлюлозы является наличие ацетиамидной группы вместо гидроксильной. Макромолекулы склонны образовывать сложные и надмолекулярные структуры, состоящие из фибрилл и микрофибрилл с диаметром 25–50 нм и 2,5–2,8 нм. Для хитина характерно наличие свойства полиморфизма, обусловленного различиями структур кристаллов. Наиболее распространенная структура α-хитина (с антипараллельным расположением элементарных ячеек), β-хитина – с параллельным расположением и γ-хитина со смешанным расположением.

Содержание кристаллических областей в зависимости от происхождения и способа получения может достигать 60–85 %. Фиксация расположения макромолекулы обеспечивается водородными связями.

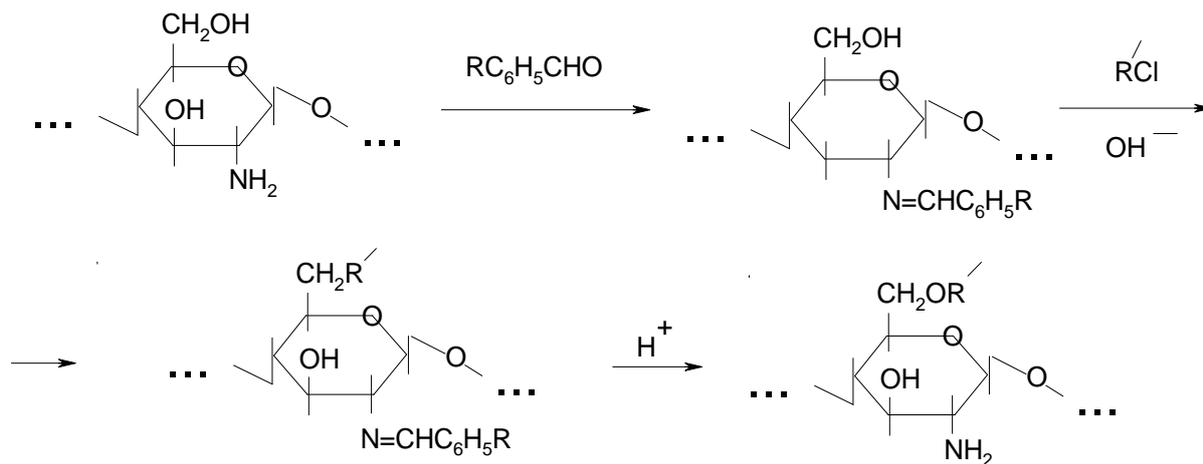
Хитозан является производным хитина – полисахарид 2-амино-2-дезоксид-β-D-глюкан. Транс-расположение амидной и гидроксильной групп у C(2) и C(3) атомов обуславливает гидролитическую устойчивость ацетамидных групп, гидролиз которых возможен при использовании 40–50 % растворов щелочи, температуры 110–140 °С в течение 4–6 часов при степени превращения 80–90 %.

При гидролизе хитина степень кристалличности снижается до 40–50 %, что обусловлено нарушением регулярности цепи и набуханием при дезацетилировании.

Хитин растворим в концентрированных минеральных кислотах (HCl, HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄), безводной муравьиной кислоте, растворах хлорида лития в диметилацетамиде. При этом имеет место деструкция полимера, что не позволяет определить его истинную молекулярную массу.

Хитозан растворим в разбавленных органических кислотах. При этом имеет место значительное возрастание вязкости (с возрастанием концентрации в два раза вязкость возрастает в 30 раз). Свободные аминогруппы хитозана обуславливают его полиэлектролитные свойства – полиэлектролитное набухание – повышение вязкости растворов при разбавлении. Этот эффект является следствием увеличения объема и асимметрии макромолекулы в результате отталкивания одноименных зарядов, возникающих при протонировании аминогруппы. Близость структуры с целлюлозой обуславливает огромный объем исследований по изучению аналогичных с целлюлозой превращений, а также превращений по амино- и амидогруппам.

В результате взаимодействия с альдегидами образуются основания Шиффа, устойчивые в щелочной среде, что дает возможность проведения реакций по гидроксильным группам.



Будучи аналогом целлюлоз хитин и хитозан обладают волокно- и пленкообразующими свойствами. Благодаря биологической инертности и совместимости с тканями человека, способности усиливать регенеративные процессы при заживлении ран, эти полимеры представляют большой интерес для медицины.

Сульфат хитозана подобно гепарину является антикоагулянтом крови, резко уменьшает интенсивность деления раковых клеток. Хитин, хитозан и их производные могут быть использованы как носители фармацевтических препаратов (антибиотиков, противовирусных, противоопухолевых), в виде защитных пленок.

Способность образовывать комплексы с ионами различных металлов находит применение в аналитической химии, хроматографии, для очистки сточных вод промышленных предприятий (Ni, Cr, Zn, Hg).

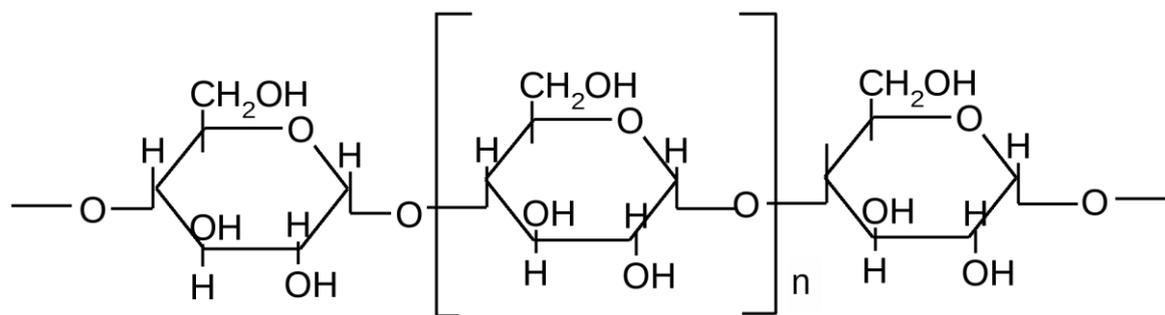
Использование хитозана в бумажной промышленности обеспечивает повышение прочности бумажных листов.

Перспективно применение хитозана для получения интеркомплексов (продуктов взаимодействия с полимерными кислотами), обладающих высокими гидрофильными свойствами, являющихся эффективными флокулянтами, структурообразователями почвы.

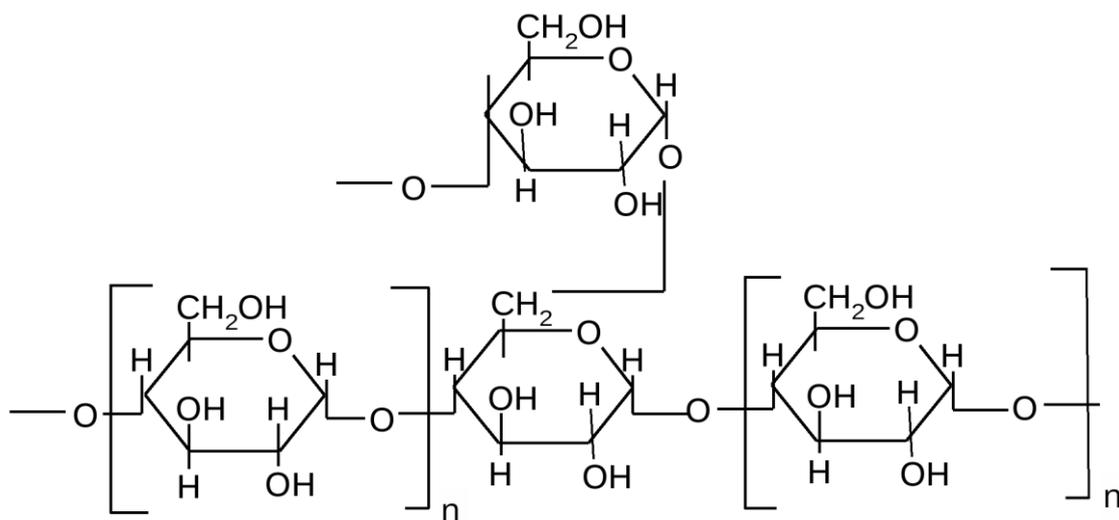
Имеются данные о применении хитозана для борьбы с различными заболеваниями растений (картофеля, томатов), для создания косметических средств.

Крахмал

Крахмал – это полисахарид, состоящий из двух полимерных компонентов – амилозы и амилопектина, построенных из остатков α -D-глюкопиранозы, структурно и функционально отличающихся. Большую часть природного крахмала (до 70 %) составляет амилопектин и до 30 % амилозы, которая в некоторых случаях может достигать и 70 % и состоит из звеньев α -(1-4) D-глюкопиранозы. Амилопектин состоит из α (1,4)- и α (1,6)-связанных гликозидных остатков. Фрагменты α (1,4)- построены линейно. Боковые ответвления связаны посредством α (1,6)- присоединения. Сказанное можно представить структурами:



Амилоза



Амилопектин

Разветвления в молекуле амилопектина могут содержать до двадцати глюкозидных остатков. Пространственная структура крахмала до настоящего времени полностью не изучена. Наиболее признанной является структура, предложенная Робином и Мерсье, содержащая упорядоченные кристаллические участки и разупорядочные аморфные структуры, образованные ответвлениями.

В растениях крахмал находится в виде гранул, различающихся в зависимости от природы растения. Степень кристалличности крахмала в зависимости от происхождения составляет 15–45 %.

Температура стеклования T_c сухого крахмала не определена, так как она выше температуры начала разложения. Установлена концентрационная зависимость T_c системы «крахмал–вода»:

$$T_c = 244,9 - 1,565 \omega + 2640 \omega^2,$$

где ω – весовая доля воды в крахмале.

Методом экстраполяции данных по T_c образцов с различным количеством воды найдены значения T_c от 230 до 250 °С.

Установлено, что кукурузный крахмал наиболее термостоек, а крахмал из зерен овса наименее термостоек, что связывается с различным соотношением линейной и разветвленной фракцией.

Крахмал гидрофилен. Растворение крахмала в воде является сложным процессом, зависящим от температуры.

При комнатной температуре выдержка крахмала в парах воды приводит к набуханию с образованием геля.

С возрастанием количества сорбированной воды возрастает подвижность молекулы крахмал, амилозный фрагмент при этом растворяется. Появляется двухфазная система «гель–раствор». Глобулы крахмала, выделенного из риса, картофеля и пшеницы при температурах 35–55 °С увеличиваются незначительно. При температуре 65 °С объем возрастает на 55 %, достигая максимума при 75 °С. Выше этой температуры происходит разрушение глобул, сопровождающееся ростом вязкости системы, вплоть до желатинизации. При более высокой температуре происходит отделение амилозы от амилопектина в результате распада узлов пространственной сетки и растворения крахмала.

При охлаждении раствора происходит образование геля, состоящего из набухших гранул, содержащих в основном амилопектин. Амилозная фракция находится в межгрануловом пространстве.

Пластификация крахмала водой при воздействии температуры и механических напряжений позволяет изменять физико-химические свойства системы «крахмал–вода», что связано с необратимыми разрушениями гранул крахмала, и, таким образом, разнообразить его свойства.

Сочетанием различных количеств органических пластификаторов и воды получены композиции от стеклообразных до эластичных. При этом наиболее важным фактором влияния на свойства является количество воды.

Амилозная и амилопектиновая составляющие имеют разную способность к структурным перестройкам. В материалах, обогащенных амилазой,

процессы последующей кристаллизации протекают быстрее, чем в обогащенных амилопектином.

Кроме воды, глицерина и гликолей пластифицирующим действием обладают также мочевины, сорбит, натриевая соль молочной кислоты. Композиции могут быть использованы для приготовления изделий кратковременного применения.

В целом же, пластифицированный крахмал имеет физико-механические свойства более низкие, чем синтетические полимеры. Поэтому в 70-е годы начаты исследования по получению смесевых композиций. В экструдере при 150 °С получены смеси полиэтилена с крахмалом. Крахмал в этих смесях является наполнителем. Полученные смеси подобны провоскованной бумаге и пригодны в качестве упаковочного материала, биоразлагаемого после использования.

Для улучшения совместимости исследовались компатибилизаторы – добавки, имеющие сродство к крахмалу и синтетическим полимерам, химическая модификация крахмала.

Наиболее часто использовались сополимеры этилена и винилацетата. В США налажен промышленный выпуск биоразлагаемых пленочных материалов, пригодных для упаковки пищевых продуктов.

Эффективно также использование тройного сополимера на основе этилена, винилацетата и малеинового ангидрида.

Смеси картофельного и кукурузного крахмала с диацетатом целлюлозы, содержащие в качестве пластификатора триацетат глицерина, по свойствам напоминают полистирол, но обладают биоразлагаемостью.

Гидрофобность крахмала можно повысить модификацией жирными кислотами, что улучшает совместимость с полиэтиленом и полипропиленом и придает им биоразлагаемость.

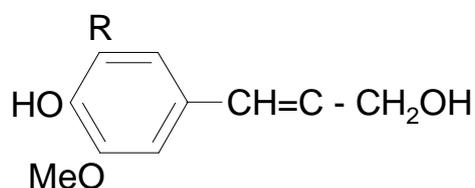
Смеси крахмала с микроцеллюлозой могут быть использованы для получения съедобных пленок медицинского назначения, для упаковки пи-

щевых продуктов. Из сказанного можно сделать вывод о перспективности использования крахмала для создания биоразлагаемых композиций, обеспечивая тем самым снижение экологической нагрузки амортизированными полимерами

Лигнин

Название произошло от латинского *lignum* – древесина. По распространению в природе занимают второе место после целлюлозы. Впервые был обнаружен в семействе папоротниковых. В растениях играет роль наполнителя, обеспечивающего прочность растения. Для лигнина характерна устойчивость в серной (72 %-ной) и соляной (41 %-ной) кислотах.

Лигнин образуется в растениях в результате ферментативной полимеризации метаксилированных производных гидроксикоричных спиртов (гваяцил и сирингилпропенолов).



R = H – гваяцил, R = OMe – сирингилпропенол

Гваяцильный тип лигнина характерен для хвойных растений, сирингильный тип – для лиственных и травянистых растений.

Лигнин построен из более чем двадцати фрагментов дилигнолов, закономерности распространения которых в растениях до настоящего времени окончательно не установлены. До настоящего времени ведутся интенсивные исследования лигнинов, что объясняется их ролью в технологических процессах переработки древесины, при получении целлюлозы, бумаги, волокнистых материалов, их огромной сырьевой базой.

Лигнин лиственных и травяных растений растворяется сравнительно легко в технологии сольватно-варочных процессов. Лигнин хвойной древесины удаляется в более жестких условиях с использованием сульфатной и натронной варки.

В зависимости от растворимости различают технические и малоизмененные лигнины. Технические лигнины получают при обработке древесины и стеблей травянистых растений гидроксидом натрия или смесью гидроксида натрия с сульфидом натрия. Лигнины имеют неоднородную структуру в зависимости от протекающих вторичных процессов и даже отличаются в зависимости от частей дерева, из которых они получены (ствол, корни, ветки). Растворимые лигнины имеют сравнительно невысокую ММ – олигомеры. Лигнины осины имеют более высокую характеристическую вязкость по сравнению с хвойными. В целом же структура природных лигнинов до настоящего времени окончательно не установлена.

Существует две концепции о структуре и молекулярной массе нативного лигнина: концепция трехмерной сетки и твердого раствора.

Основную массу лигнина составляет гель-фракция, которая образует бесконечную трехмерную сетку, пронизывающую растение.

Концепция твердого раствора предполагает, что основные компоненты древесины (целлюлоза, гемицеллюлоза и лигнин) связаны водородными связями, а гемицеллюлоза и лигнин – еще и ковалентными. Главным типом связи между компонентами древесины является водородная.

С точки зрения оценки реакционной способности, считаются активными три углеродных атома боковой пропановой цепочки, участвующие в реакциях сульфирования, растворения сульфита при различных рН, алкилирования спиртами и тиогликолевой кислотой. Гидроксил в пара-положении фенильной группировки определяет многие свойства

(растворимость в щелочах, способность связывать ионы металлов в феноляты).

Основная реакция сульфитного метода выделения целлюлозы заключается в переводе лигнина в растворимую лигносульфоновую кислоту. Сульфоновые группы при этом могут образовываться как у α -, так и у γ -углеродного атома боковой цепи.

В боковой цепи могут быть альдегидные, гидроксильные, карбоксильные группы, которые и определяют высокую реакционную способность лигнина.

Лигносульфонаты (сульфитные щелока, количество которых составляет около 30 % от сырья) эффективны как удобрения, они способны связывать вредные ионы металлов из почвы и в то же время образовывать полезные для растений комплексы металлов.

Аммонийные лигносульфонаты обеспечивают улучшение структуры почвы, способны удерживать влагу, являются удобрениями, уменьшают почвенную эрозию.

Лигносульфонаты используются для получения ванилина. Гидролизный лигнин может использоваться в производстве модифицированных фенолформальдегидных смол, лигноволокнистых плит, в производстве керамики, кирпича, получены стимуляторы роста растений – лигнин – стимулирующие удобрения. Методом окислительной деструкции гидролизного лигнина получены субстраты для производства кормовых дрожжей.

Несмотря на множество известных возможных направлений использования, основным направлением переработки технических лигнинов до настоящего времени является получение энергии в процессах регенерации химикатов, отработанных щелоков.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mathers, R. T.* Green Polymerization Methods: Renewable Starting Materials, Catalysis and Waste Reduction / R. T. Mathers, M. A. R. Meier. – Green Chemistry : WILEY-VCH, 2011. – 380 p.
2. *Lendlein, A.* Handbook of Biodegradable Polymers: Isolation, Synthesis, Characterization and Applications / A. Lendlein, A. Sisson. – Wiley-VCH, 2011. – 426 p.
3. *Волова, Т. Г.* Полиоксиалконоаты (ПОА)-биоразрушаемые полимеры для медицины / Т. Г. Волова, В. И. Севастьянов, Е. И. Шишацкая. – Новосибирск : СО РАН, 2003. – 330 с.
4. *Гальбрайт, Л. С.* Хитин и хитозан: строение, свойства, применение / Л. С. Гальбрайт // Соросовский образовательный журнал. – 2001. – Т.7, № 1. – С. 51–56.
5. *Гальбрайт, Л. С.* Целлюлоза и ее производные / Л. С. Гальбрайт // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – № 11. – С. 47–53.
6. *Тасекеев, М. С.* Производство биополимеров как один из путей решения проблем экологии и АПК : Аналит. обзор / М. С. Тасекеев, Л.М. Еремеева. – Алматы : НЦ НТИ, 2009. – 200 с.
7. *Легонькова, О. А.* Анализ современных представлений о биоразлагаемых полимерных материалах : обзор литературы / О. А. Легоньков // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2006. – № 4. – С. 43–44.
8. *Легонькова, О. А.* Анализ современных представлений о биоразлагаемых полимерных материалах / О. А. Легонькова // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2006. – № 6. – С. 37–43.
9. *Лопырев, В. А.* Полиацетилен / В. А. Лопырев, Г.Ф. Мячина, О. И. Шевалеевский, М. Л. Хидекель // Высокомолекулярные соединения. – 1988. – Т. 30, № 10. – С. 2019–2038.
10. *Верницкая, Т. В.* Полипиррол как представитель класса проводящих полимеров (синтез, свойства, приложения) / Т. В. Верницкая, О. Н. Ефимов // Успехи химии. – 1997. – № 6. – С. 489.
11. *Алпатова, Н. М.* Электрохимия и электрохимия электронпроводящих полипирролов / Н. М. Алпатова, Е. В. Овсянникова // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). – 2005. – Т. XLIX, № 5. – С. 93-106.
12. *Блайт, Э. Р.* Электрические свойства полимеров / Э. Р. Блайт, Д. Блур. – Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2008. – 376 с.

13. Тимонов, А. М. Электронная проводимость полимерных соединений / А. М. Тимонов, С. В. Васильева // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6, №3. – С. 33–39.
14. Garnier, F. Les polymeres conducteurs / F. Garnier // La Recherche, 1987. – № 193. – P. 1306–1312. — Перевод М. А. Суханова.
15. Поляков, М. Сверхкритические среды : растворители для экологически чистой химии / М. Поляков, В. Н. Баграташвили // Журн. Рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. – 1999. – Т. 43, № 2. – С. 93–98.
16. Каверинский, В. С. «Зеленая химия» и лакокрасочная промышленность / В. С. Каверинский // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2011. – № 3. – С. 12–16.
17. Каверинский, В. С. «Зеленые ЛКМ» для «Зеленого строительства» // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2010. – № 7. – С. 20–21.
18. Моисеев, И. И. «Зеленая химия» : траектория развития /И. И. Моисеев // Успехи химии. – 2013. – Т. 82, №7. – С. 616–623.
19. Рахимов, Т. В. Газофазный синтез полипропиленкарбоната / Т. В. Рахимов [и др.] // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). – 2004. – Т. XLVIII, № 6. – С. 124–128.
20. Бочкарев, М. Н. Органические светоизлучающие диоды (OLED) / М. Н. Бочкарев, А. Г. Витухновский, М. А. Каткова. – Н. Новгород : ДЕКОМ, 2011. – 351 с.
21. Официальный сайт Metodolog.ru [Электронный ресурс] / Электроника будущего. Грядет полимерная революция. – М. – Режим доступа: <http://www.metodolog.ru/00872/00872.html>
22. Выгодский, Я. С. Синтез полимеров в ионных жидкостях / Я. С. Выгодский, Е. И. Лозинская, А. С. Шаплов // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). – 2004. – Т XLVIII, № 6. – С. 40–50.
23. Выгодский, Я. С. Ионные жидкости – новые перспективные среды для органического синтеза и синтеза полимеров / Я. С. Выгодский, Е. И. Лозинская, А. С. Шаплов // Высокомолекулярные соединения. – 2001. – Т. 43С, № 12. – С. 2350–2368.
24. Официальный сайт TvSearch.ru [Электронный ресурс] / Технология изготовления OLED дисплеев. – М. – Режим доступа: http://www.tvsearch.ru/article/technology/oled_technology
25. Суворова, А. И. Биоразлагаемые полимерные материалы на основе крахмала / А. И. Суворова, И. С. Тюкова, Е. И. Труфанова // Успехи химии. – 2000. – Т. 69, № 5. – С. 494–504.

26. *Карманов, А. П.* Лигнин. Структурная организация и самоорганизация и самоорганизация / А. П. Карманов // *Химия растительного сырья*. – 1999. – № 1. – С. 65–74.

27. *Боголицин К. Г.* Структурная организация и физико-химические свойства природного лигнина / К. Г. Боголицин [и др.] ; под ред. В. В. Лунина, П. Тундо, Е. С. Локтевой // *Зеленая химия в России : сб. статей* // - Москва : МГУ, 2004. - С.107-127.

28. *Чудаков, М. И.* Промышленное использование лигнина : 2-е изд. / М. И. Чудаков. – Москва: Лесная промышленность, 1972. – 216 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	3
Раздел 1. Направления развития «зеленых» технологий.....	6
Раздел 2. «Зеленые» технологии полимеров.....	11
2.1. Значение «зеленых» технологий полимеров для общества.....	11
2.2. «Зеленые полимеры» как одно из направлений решения экологических проблем промышленности полимеров.....	12
Раздел 3. Современные «зеленые» полимеры.....	18
3.1. Фураны – предшественники полимеров.....	18
3.2. Глицерин – сырье для получения мономеров.....	20
3.3. Терпены как «зеленые» мономеры.....	25
3.4. Растительные масла как возобновляемое сырье для полимеров.....	28
3.5. Перспективные направления использования этанола.....	30
Раздел 4. Катализ в химии полимеров.....	33
4.1. Сверхкритические жидкости (СК) в полимерной химии.....	34
4.2. Ионные жидкости в синтезе полимеров.....	35
Раздел 5. Области применения «зеленых» полимеров.....	40
5.1. «Зеленые» полимеры в электронике.....	40
5.2. «Зеленые» шины и тормозные накладки.....	45
5.3. «Зеленые» лакокрасочные материалы.....	46
Раздел 6. Биоразлагаемые («зеленые») полимерные материалы.....	49
6.1. Особенности химического строения полимера, влияющие на его способность к биодegradации.....	49
Список использованной литературы.....	74

Учебное издание

Олег Иванович Тужиков,
Олег Олегович Тужиков

ЗЕЛЕННЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Учебное пособие

Редактор *В. В. Свитачева*

Темплан 2016 г. (учебники и учебные пособия). Поз. № 236.
Подписано в печать 1.11.2016 г. Формат 60×84 1/16. Бумага газетная.
Гарнитура Times. Печать офсетная. Усл. печ. л. 4,65. Уч.-изд. л. 3,93.
Тираж 100 экз. Заказ .

Волгоградский государственный технический университет
400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, корп. 1.

Отпечатано в типографии ИУНЛ ВолгГТУ
400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, корп. 7.