

Возможно, эти виды ресурсов будут исчерпаны в течение следующего столетия. По некоторым оценкам пик мировой добычи нефти будет достигнут за следующие несколько десятилетий. На момент написания данной статьи, цены на нефть достигли своего исторического максимума и зависят от различных социо-политических событий. Использование нефтяных запасов и других связанных с этим резервов для перевозок и отопления определенно вызывает серьезную обеспокоенность. Перед химической промышленностью возникнут серьезные проблемы, имеющие отношение к применению практически невозобновляемого сырья в производстве большинства ее продуктов.

Нам кажется, что возникла насущная необходимость в разработке новых синтетических способов создания полимерных материалов при помощи возобновляемых источников. В настоящем обзоре особое внимание уделяется биомассе, то есть ресурсам на основе растений. Здесь мы отмечаем потенциальную возможность использовать в производстве пластмасс углеводные и триглицеридные ресурсы, полученные соответственно из зерна/сахарной свеклы и создающих масличные семена растений. В настоящее время существует лишь несколько коммерческих образцов пластмасс, созданных на основе растений. Главной причиной этого является их высокая цена в сравнении с нефтехимическими аналогами. Одной из будущих разработок, которая, согласно ожиданиям, может увеличить производство и сократить издержки, связанные с подобными пластмассами на основе возобновляемых источников, является биоочистка.

Биоочистка представляет собой интегрированное технологическое оборудование, сходное с процессом нефтехимической очистки и создающее потоки топлива и химического продукта из растений. Ожидается, что она сократит издержки, позволив использовать более дешевые сырьевые потоки биомассы, например лигноцеллюлозную биомассу, а также посредством более эффективного использования всех частей растения, например создания побочной продукции в виде топлива и химикатов.

Эти полимеры на основе возобновляемых ресурсов привлекательны с точки зрения сырья. Однако у них имеются преимущества и в области утилизации отходов. В настоящее время утилизация нефтехимических пластмасс представляет собой серьезную проблему, особенно в странах с высокой плотностью населения, например в Великобритании, так как большинство из них завершают свой путь на мусорных свалках, где они занимают много места и проникают во все уголки. Поэтому развитие законодательства и требования потребителей вынуждают вести разработку разрушающихся естественным образом и/или перерабатываемых пластмасс. На самом деле, многие продукты, которые можно получить на основе возобновляемых ресурсов, также могут приобрести свойства естественного разложения при наличии соответствующих условий.

С этим связано разрушение подобных полимеров в биологических условиях, имеющих отношение к медико-биологической отрасли. Многие полимеры, которые можно производить в виде материалов для потребительских товаров ежедневного применения, давно известны в медико-биологическом сообществе благодаря своим характеристикам разрушения в живом организме. Таким образом, разработка полимеров на основе возобновляемых ресурсов ведется по нескольким направлениям.

## 2 Полилактид

Полилактид (PLA) привлекает серьезное внимание благодаря тому, что он производится на основе полученных из растений ресурсов. Также он обладает свойствами, позволяющими использовать его в качестве замены для полиолефинов (например, при упаковке), однако он уступает метаболитам. Недавно этот материал пережил ренессанс, когда ряд компаний начало производить его. В процессе производства PLA сырье на основе зерна или сахара обрабатывается для создания декстрозы, которая впоследствии подвергается брожению для выработки молочной кислоты. Эта кислота при помощи термических и каталитических методов преобразовывается в свой циклический димер – лактид. Если использовать подходящий реактивный катализатор, то лактид проходит полимеризацию с раскрытием цикла, благодаря которой создается PLA. Полученный в результате пластик обладает свойствами, сходными со свойствами полиолефинов и полистиролом. Его можно преобразовать в различные продукты, главным образом из области упаковок и оптоволокон. После использования полимер посредством гидролиза может разрушиться и преобразоваться в молочную кислоту, и после этого, через метаболизм, распадается на углекислый газ и воду. Этот процесс может оказаться достаточно гибким в условиях стандартного промышленного компостирования, однако следует отметить, что при более низких температурах процесс разрушения происходит очень медленно.

PLA успешно применяется в ряде областей, которые были традиционно заняты полимерами на основе нефти. Тем не менее, использование PLA и материалов, имеющих отношение к PLA, в более значительных масштабах некоторым образом сдерживается. Два свойства, в некоторой степени ограничивающие PLA, - это сравнительно низкая температура стеклования и низкая ударная вязкость. Более того, коммерчески используемые катализаторы/инициаторы для производства PLA, пусть и полезные, используются незначительно; новые катализаторы для полимеризации лактида и других циклически сложных эфиров могут значительно увеличить степень контроля за процессом полимеризации.

Решая эту задачу, группа Платела изучает прогресс в процессе синтеза биосовместимых (то есть, нетоксичных) инициаторов для полимеризации лактида. Ключевыми параметрами инициатора являются скорость полимеризации, контроль молекулярного веса, а также регулирование стереобаланса. К другим желательным свойствам относятся низкая стоимость, устойчивость, распространенность, отсутствие цвета или запаха в конечном продукте, а также низкая токсичность. В течение последнего десятилетия огромные усилия прилагались для разработки новых катализаторов для контролируемой полимеризации лактида и других циклически сложных эфиров. Появилось несколько очень важных обзоров.

Множество исследований сосредоточены на использовании неорганических комплексов в процессе полимеризации циклически сложных эфиров с раскрытием цикла. Эти комплексы обычно действуют посредством так называемого механизма координации-введения, в котором катализатор активирует мономер для агрессивного воздействия алкоксидных лигандов внутри того же самого комплекса. Именно поэтому сообщество использует термины «катализатор» и «инициатор» попеременно. Предпринимались попытки детально разобраться в этом механизме, появилось несколько отчетов о чрезвычайно активных катализаторах. Например, комплексы

-дикетиминат алкоксида металла ( $M=Mg, Zn$  и  $Ca$ ), феноксильные диаминовые этилаты цинка и гомолептические феноляты иттрия могут осуществлять полимеризацию лактида на очень высокой скорости. Помимо высокой скорости полимеризации также было возможно осуществление регулирования стереобаланса в процессе полимеризации рацемических смесей  $S,S$ - и  $R,R$ -лактида или  $R,S$ -лактида, что позволяет производить PLA с контролируемой симметричностью молекулярной структуры. Поскольку симметричность молекулярной структуры влияет, например, на ее упорядоченность, температуру плавления и скорость разрушения, эти системы оказались довольно полезными для контроля свойств PLA. Например, хиральные комплексы  $Al(salen)$  (Рис. 2) продемонстрировали замечательную избирательность для полимеризации рацемического лактида, при этом константа скорости для добавления  $R,R$  энантиомер в 20 раз превышает аналогичный показатель для  $S,S$  энантиомера. В результате эти инициаторы создают «стереоблок»-PLA из рацемического лактида. К тому же, синдиотактический PLA можно производить при помощи этих же систем и  $R,S$ -лактида. Были изучены другие избирательные катализаторы, и это богатое поле для исследований.

К недавним исследованиям в этой области относится разделение катализатора и инициатора в процессе полимеризации «активированного мономера». В этих системах катализатор координирует и активирует циклически сложный эфир, и ключевой стадией роста является агрессивное воздействие внешнего нуклеофила (обычно это спирт). В последних демонстрациях этого типа полимеризации был разработан ряд органокатализаторов, обеспечивающих очень высокий уровень контроля за процессом полимеризации, высокую скорость процесса, а также внедрение различных конечных групп.

Чаще всего при помощи этих каталитических методов производятся атактические или изотактические материалы для PLA. Атактические варианты полностью аморфны, их температура стеклования примерно равна  $55^\circ C$ . Изотактический PLA обладает аналогичной температурой стеклования, однако обычно является полукристаллическим с точкой плавления около  $170^\circ C$ . Термические свойства этих различных материалов различны, однако близость температуры стеклования к комнатной температуре и/или рабочим температурам делает PLA непригодным для применения в областях, в которых требуется структурная целостность при более высоких температурах. Поэтому было предпринято несколько попыток увеличить температура стеклования у PLA или материалов на основе лактида. Это является темой статьи группы Бейкера.

Стандартная стратегия включает в себя синтез и полимеризацию циклически сложных эфиров, связанных с лактидом. Эти мономеры часто несут в себе громоздкие или жесткие боковые цепи, которые в принципе могут ограничить движение сегментов и, таким образом, повысить температуру стеклования. В этой области проводилось немного исследований, однако недавно активность повысилась благодаря важности и пониманию того, что незначительное повышение температуры стеклования материалов на основе полилактида может значительно расширить сферу его применения.

Также исследовалась возможность понижения температуры стеклования PLA, однако это обычно делалось с целью попытаться повысить жесткость PLA. В статье группы Андерсона рассматривается данная область исследований и другие стратегии усиления жесткости PLA. Добавки, повышающие ударную вязкость PLA, в целом предназначаются для усиления ударной вязкости материала или прочности на разрыв. Тем не менее,

повышение показателей любого из этих параметров происходило за счет ослабления модуля и/или прочности на растяжение. На самом деле, проведение сравнений между исследованиями может оказаться проблематичным, так как для определенных стратегий повышения прочности часто не предоставляется полный профиль свойств. В дополнение к снижению уровня стеклования через пластификацию изучались многие методики укрепления каучука. В рамках последней методики с PLA смешивались различные материалы. Помимо двойных смесей изучалось несколько тройных смесей, включающих в себя подходящую добавку для повышения совместимости компонентов.

Одной из главных проблем в любой методике смешивания с PLA является первоначальная и экологическая совместимость партнера по смеси. С PLA смешивались многие материалы, однако лишь некоторые из них созданы на основе возобновляемых материалов и/или разрушаются в естественных условиях. Недавние исследования в области укрепления PLA были сосредоточены на внедрении возобновляемых материалов в композиты, содержащие PLA. Во многих случаях добавки, повышающие ударную вязкость, представляют собой полиэфиры. Поэтому необходимо внимательно контролировать условия смешивания, чтобы должным образом управлять процессами разрушения и переэтерификации. Это подчеркивает одну из главных проблем утилизации возобновляемых полимеров: в сравнении с материалами нефтехимической промышленности они в целом более чувствительны к температуре, химическому воздействию, гидролизу и окислению.

### 3 Полимеры на основе растительного масла

Растительные масла, например соевое масло, пальмовое масло и рапсовое масло, производятся главным образом из семян масличных культур и используются в самых различных областях: продукты питания, топливо (биологические виды топлива), смазочные материалы, краски, косметика, фармацевтика, пластификаторы и строительные материалы. Они также являются интересными мономерами для химии полимеров благодаря их широкой распространенности в природе и химической активности. Тем не менее, использование их в качестве мономеров поднимает проблемы, связанные с их неоднородной и вариативной структурой. На самом деле, процесс отделения и извлечения различных триглицеридов может оказаться дорогостоящим, так как масла обычно присутствуют в виде слабых концентраций, и состав конкретного масла может изменяться в зависимости от сезона. Последние достижения в области генной инженерии возводят о прорывах: например, содержание олеиновой кислоты, входящей в состав непостоянного подсолнечного масла, можно увеличить до 92% и более. Ключевыми химическими компонентами растительных масел являются триглицериды: триэфиры и жирные кислоты (Рис. 3). Из пяти распространенных жирных кислот две являются насыщенными (пальмитиновая и стеариновая), а три – ненасыщенными (олеиновая, линолевая и линоленовая).

Триглицерид  
Химическая структура жирной кислоты  
Наименование  
Стеариновая  
Пальмитиновая  
Олеиновая  
Линолевая  
Линоленовая.

Мономеры триглицеридов представляют интерес благодаря своим олефиновым функциям, позволяющим создать сшитый полимер напрямую. Прямая полимеризация масел может использоваться в производстве чернильных смол, однако после применения их приходится подвергать последующему отверждению методом

окислительного взаимодействия. Некоторые из других растительных масел, например тунговое или льняное масло, сшиваются напрямую или с другими добавками, в лаках, красках и покрытиях пола (линолеум). Тем не менее, для производства четко структурированных мономеров и полимеров триглицеридные масла приходится отделять и функционализировать. Зачастую функционализация осуществляется реакциями в олефиновых функциональных группах для получения ненасыщенных жирных кислот. К широко распространенным реакциям олефиновой функционализации относятся эпексидирование, изомеризация, гидроформилирование, восстановление и обмен. В данном выпуске группа Петровича рассматривает процесс подготовки полиуретанов из полиолов, полученных из триглицеридов. Полиуретаны создаются посредством реакции между растительным маслом на основе полиола и различными изоцианатами.

Исследования Петровича сосредоточены на подготовке полиолов методом прямого окисления масел, эпексидирования олефиновых функциональных групп с последующим раскрытием кольца, гидроформилирования, расщепления озонида, а также переэтерификации. Полиолы впоследствии используются для подготовки полиуретаны, структуры которых зависят от типа используемых триглицеридов, природы изоцианатной группы и степени сшивания. При описании этих полиуретановых материалов особое внимание уделяется их разрушаемости и биосовместимости.

В промышленности часто бывает полезным осуществление гидролиза триглицеридов для производства глицерина и жирных кислот. Этот процесс применяется в производстве биодизеля. После гидролиза вода и компоненты с более низкой температурой кипения удаляются дистилляцией, и после этого серия вакуумных дистилляций позволяет осуществить отделение жирнокислотных компонентов. В обзоре группы Джаин рассматривается внедрение жирных кислот в полиэфиры и полиангидриды. Он сосредоточен на биосовместимости полимеров, полученных из жирных кислот, а также на производстве полимеров для медицинского применения. Жирные кислоты привлекательны для биомедицинской отрасли, так как они встречаются в природе, подвергаются обработке и гидрофобны. Таким образом, они сохраняют инкапсулированное лекарство в течение более долгих периодов времени. Внедрение жирных кислот в полиэфиры или полиангидриды представляет некоторые сложности, так как большинство природных жирных кислот обладают лишь одной карбоновой кислотной группой и поэтому могут использоваться только в качестве конечных групп цепей.

Однако это ограничение можно преодолеть при использовании природных двухфункциональных жирных кислот, например рицинолеиновой кислоты или желчной кислоты, а также методом химической функционализации жирных кислот (например, димеризации через их двойные связи). Группа Джаин сконцентрировала свой обзор на внедрении рицинолеиновой кислоты, представляющей собой природную кислоту C18, которая производится в результате гидролиза касторового масла, в двойную связь C9 с цис-конфигурацией и гидроксильную функциональность C12. Она внедряется в полиэфиры посредством конденсационной полимеризации с блокированной поли(себационовой кислотой), обладающей ангидридными концевыми группами. Недавно было обнаружено, что рицинолеиновая кислота может быть циклизирована для производства серии лактонов, которые можно олигомеризировать или сополимеризовать методами стандартной полимеризации с раскрытием кольца, в том числе с использованием катализаторов, например тех, которые описаны в обзоре группы

Платела. Эти сополимеры рицинолеиновой кислоты разрушаются в естественных условиях, разрушение происходит в течение пары недель в искусственных физиологических условиях. Полимеры также подходят для доставки лекарств, так как при разрушении они высвобождают модели потенциальных лекарств (цисплатин).

### 4 Углекислый газ в качестве сырья

Углекислый газ является интересным синтетическим сырьем, так как он широко распространен, недорог, негорюч и вырабатывается в качестве отхода многих химических процессов. Хотя, согласно оценкам, природа использует CO<sub>2</sub> для производства более 200 миллиардов тонн глюкозы ежегодно при помощи процесса фотосинтеза, специалисты по синтетической химии практически не добились никаких результатов при разработке эффективных каталитических процессов, использующих этот интересный сырьевой материал. Активация и применения углекислого газа в качестве источника C1 используются мало, например, в сфере органического синтеза из CO<sub>2</sub> реально можно производить только мочевины, салициловую кислоту, а также некоторые циклические карбонаты. Однако углекислый газ может подвергаться сополимеризации с гетероциклическими соединениями (эпоксиды, азиридины, эписульфиды), которая приносит ряд новых чередующихся сополимеров. Из них очень многообещающим классом материалов являются поликарбонаты; они представляют собой термопластичные материалы, и их можно производить с разумной эффективностью из CO<sub>2</sub> и эпоксидов. Первые исследования показали, что алифатические поликарбонаты можно обрабатывать при помощи реакций гидролиза, и в некоторых случаях они разрушаются в естественных условиях.

В 1969 году Иноуэ объявила о новом способе создания поликарбонатов – последовательной сополимеризации углекислого газа и эпоксидов с цинком в качестве катализатора. Это эпохальное открытие впервые открыло возможность использовать углекислый газ в качестве источника масштабного синтеза поликарбоната. В предложенном цикле сополимеризации (Рис. 5) льюисовские металлические кислоты образуют связи, и кольцо открывает эпоксид, который генерирует алкоксиды металла. Углекислый газ внедряется в связь алкоксида металла, в результате чего создается карбонат металла, и это вещество может образовать связь и открыть кольцо для последующей молекулы эпоксиды; повторение цикла, в конечном счете, ведет к образованию полимера с высоким молекулярным весом. Полимеризацию могут инициировать различные гомоциклические и гетероциклические льюисовские металлоокислотные комплексы, в том числе алкоксиды Zn(II), Co(II) и Cr(III), карбоксилаты и карбонаты. Однако, определение структуры каталитически активных веществ представляет собой проблему, так как такие металлические катализаторы стремятся к группированию. Поэтому коммерческому созданию поликарбонатов при помощи этого метода препятствует такой важный фактор, как их низкая каталитическая активность. Например, стандартный гомоциклический поликарбонатный катализатор создает 500 г полимера на каждый грамм катализатора. В сравнении с катализаторами, применяемыми в олефиновой полимеризации (где 1 г катализатора обычно приносит 10<sup>6</sup> г полимера), очевидно, что многое еще предстоит усовершенствовать.

Люинстра рассматривает разработки в области чередующейся сополимеризации углекислого газа и пропиленоксида, в результате которой создается пропиленкарбонат (PPC). Несмотря на то, что PPC известен около 40 лет, его еще предстоит вывести на рынок. Существует несколько разработок в области применения гетероциклических цинковых катализаторов, в частности глутарат цинка, пригодных для его производства. Механизм работы этих веществ еще не изучен полностью, но уже известно, что можно получить следующие свойства:

i. ковалентно ненасыщенный цинк находится на поверхности катализатора, и  
ii. связанная с этим кристаллическая структура формируется глутаратом цинка. Свойства пропиленкарбоната также изучаются, в частности его термическая деструкция, происходящая посредством механизма разрыва концевой группы цепи при температуре 200 °С. Низкая температура термической деструкции осложняет обработку стандартными методами для термопластмасс, таких, как формование, смешивание или экструзия. Использование сомономеров и концевых групп повысило температурную устойчивость. Люинстра отмечает зависимость свойств PPC от синтеза, катализаторов и сомономеров. Также рассматриваются свойства разрушения полимера в естественных условиях.

### 5 Выводы

Полимеры на основе возобновляемых источников пришли надолго. Несомненно, эти материалы будут играть все более важную роль на рынке потребительских пластмасс, а также будут по-прежнему широко применяться в нишевых медицинских областях. Возможно, причиной этого станут не только экономические и экологические выгоды, но также и новые профили свойств, которые могут продемонстрировать полимеры на основе возобновляемых ресурсов, например биосовместимость и разрушаемость в естественных условиях. Фундаментальные исследования в этой области фактически только начинаются. Очень важно раскрыть взаимосвязь между структурой и свойствами в этих новых пластмассах, и, в частности, разработать эффективные методы прогнозирования их свойств разрушения. Другим препятствием является то, что индустрия полимеров в ее нынешнем виде основана практически только на материалах, полученных из нефтехимического сырья. Новые возобновляемые сырьевые материалы представляют собой не традиционные олефиновые материалы, а сильноокисленный углевод. Химия углеводов в последние столетия была сосредоточена на разработке сложных методик защиты или ее снятия, которые можно было бы использовать в фармацевтике/медицине. Для применения в пластмассах потребуются открытие и разработка углеводных трансформаций, характеризующихся малым количеством стадий и высокой эффективностью. Многообещающей областью будущих разработок являются каталитические составы, например обезвоживание или карбоксилирование углевода.

Также существует много проблем для обработки и преобразования этих новых сырьевых материалов, а также контроля свойств полученных полимеров экономически и экологически разумными методами. В краткосрочной перспективе усовершенствование и развитие реакций, например эстерификации, эфиризации и окислительно-восстановительных реакций углеводов позволит осуществлять внедрение возобновляемых сырьевых материалов в пластмассы. В более долгосрочной перспективе

большую важность приобретает использование лигноцеллюлозного сырья или потоков смешанной биомассы в отходах, так как они значительно снижают затраты. Мы с оптимизмом смотрим в будущее полимеров на основе возобновляемых ресурсов. Было сделано много важных открытий (особенно за последние десять лет), и еще больше ожидается в будущем. Несмотря на то, что возобновляемые полимеры не рассматриваются как скорая замена полиэтилену или полипропилену, в будущем их проникновение производство повседневных и специализированных продуктов станет более явным.