

Мировой рынок биополимеров

Асланбек Балов, генеральный директор ООО «ПолиХимГрупп»
Ольга Ашпина, К. Т. Н.



Планета постепенно превращается в большую свалку. Морские черепахи принимают плавающие пластиковые пакеты за медуз, проглатывают их и из-за этого неминуемо гибнут

Экологическая обеспокоенность потребителей и промышленная политика многих стран, поощряющая сохранение природных ресурсов, стимулируют разработку, производство и потребление биоразлагаемых полимеров. Особенно много возможностей для внедрения инноваций и роста рынка создает растущая популярность «зеленых» упаковочных материалов.

Радикальное решение

Не секрет, что возрастающее потребление полимеров для тары и упаковки, а также других бытовых изделий разо-



Пластиком, произведенным на основе нефтепродуктов, нужны десятки лет для распада, биоразлагаемым — несколько недель

вого пользования создают проблему пластмассового мусора и угрозу окружающей среде. Захоронение пластмассовых отходов — это перекалывание сегодняшних проблем на плечи будущих поколений. Утилизация путем сжигания или пиролиза кардинально не улучшает экологическую обстановку. В определенной степени этот вопрос решает вторичная переработка, однако при этом требуются значительные трудовые и энергетические затраты: отбор из бытового мусора пластиковой тары и упаковки, разделение пластиков по виду, мойка, сушка, измельчение и только затем переработка в конечное изделие.

Следует отметить, что сбор и повторная переработка полимерной тары и упаковки приводят не только к последующему их удорожанию, но и снижают качество рециклизованного полимера. К тому же не каждый потребитель согласен использовать упаковку из такого пластика. Специалисты считают, что только для транспортных и непивцевых упаковок возможно применение до 25 % вторичных пластмасс, но никак не для пищевых продуктов. Даже если допустить, что значительная часть тары и упаковки будет использована вторично, возникает вопрос: какая кратность переработки является допустимой, ког-

да наступит время захоронения или, если возможно, сжигания отработанной упаковки? В любом случае утилизация полимеров даже путем вторичной переработки не снизит напряженность экологической обстановки.

Радикальным решением проблемы полимерного мусора, по мнению большинства специалистов, является разработка, производство и применение широкой гаммы полимеров, способных при соответствующих условиях биодеградировать на безвредные для экологической среды компоненты.

Сегментация мирового рынка

Благодаря стремлению решить экологические проблемы, а также снизить зависимость полимерной отрасли от ископаемых сырьевых продуктов, цены на которые постоянно растут, рынок биополимеров активно расширяется.

Наибольший рост мирового рынка биоразлагаемых полимеров, согласно прогнозам аналитиков, ожидается в течение ближайших пяти лет. Мировой рынок биоразлагаемых полимеров в 2011 году оценивался в 1,484 млрд долларов, в 2016 году его объем в денежном выражении достигнет 4,14 млрд долла-

ров. Есть и более смелые прогнозы. Так, аналитики IBAW считают, что уже к 2020 году производство биоразлагаемых пластиков превратится в глобальный бизнес стоимостью 38 млрд долларов.

Сегмент упаковочных биоматериалов составляет около 70 % общего объема рынка, что вполне объяснимо, так как широкое использование экологически безопасного и «самоутилизируемого» материала в качестве пищевой упаковки предпочтительнее по сравнению с полимерами из нефти или природного газа. К 2016 году ожидается незначительное уменьшение доли данного сектора до 65 %. В 2011 году в денежном выражении производство биополимеров для упаковки составило 1,04 млрд долларов, а в 2016 году оно увеличится до 2,7 млрд долларов.

Другой сегмент — производство волокон/ткани — также продемонстрирует существенный рост в течение прогнозируемого периода, особенно в секторе продуктов гигиены. Использование биоразлагаемых полимеров при производстве волокон и ткани в 2011 году оценивалось в 213,4 млн долларов, а в 2016 году, согласно прогнозам, достигнет 692,8 долларов.

Таким образом, наиболее значительный рост мирового рынка биопластиков ожидается в секторах упаковки и волокон/нитей.

Виды биоразлагаемых пластиков

Биополимерами принято называть материалы, которые разлагаются микроорганизмами и получены из возобновляемых и не возобновляемых сырьевых источников, а также материалы, которые не разлагаются микроорганизмами, но получены из возобновляемых ресурсов (см. рис. 1).

В области разработки биоразлагаемых полимеров можно выделить три основных направления:

- получение полиэфигов гидроксикарбоновых кислот,
- получение пластмасс на основе воспроизводимых природных полимеров,
- придание биоразлагаемости промышленным многотоннажным полимерам.

Полиэфиры

Для получения полиэфигов используют димерные производные — гликолиды, лактиды в случае гликолевой и молочной кислот. Одним из самых перспективных биodeградируемых пластиков для применения в упаковке в настоящее время является полилактид — продукт конденсации молочной кислоты. Это обусловлено, прежде всего, тем, что получается лактид и полилактид как синтетическим способом, так и ферментативным брожением декстрозы сахара или мальтозы, суслу зерна или картофеля, которые яв-

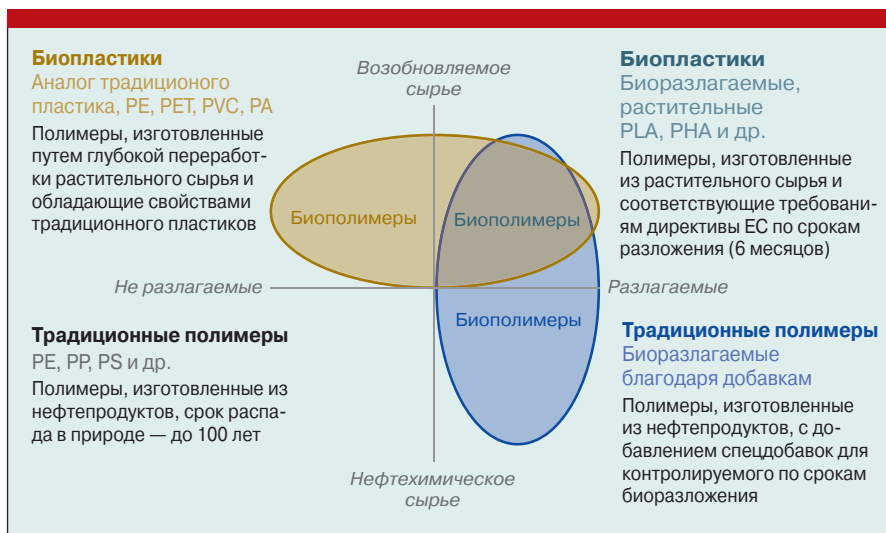
Диаграмма 1. Мировые мощности по производству биопластиков



Диаграмма 2. Производство биопластиков в отдельных секторах



Рис. 1. Сырье для биопластиков



Источник: BCS Research

Источник: Университет Прикладной Науки, Ганновер



Основной объем производимой в мире биоразлагаемой упаковки пока приходится на такие изделия как пакеты, сетки и одноразовая посуда

ляются возобновляемым сырьем биологического происхождения.

Полилактид в компосте биоразлагается в течение одного месяца, усваивается он и микробами морской воды.

Важным достоинством полилактида является прозрачность, бесцветность, термопластичность. Данный полимер может быть переработан всеми способами, применяемыми для переработки известных термопластов.

При соответствующей пластификации полилактид становится эластичным и имитирует полиэтилен, пластифицированный поливинилхлорид или полипропилен. Срок службы полимера увеличивается с уменьшением мономера в его составе, а также после ориентации, которая повышает прочность, модуль упругости и термостабильность. Несмотря



Предприятие Cargill Dow (США) является лидером в производстве полилактида (PLA) — полимера, изготавливаемого из возобновляемых сельскохозяйственных ресурсов



Биоразлагаемая упаковка обходится в пять раз дороже традиционной. Однако с развитием технологий издержки на ее производство снижаются и будут снижаться

на все перечисленные достоинства полилактида, широкое применение его как полимера бытового и технического назначения до последнего времени сдерживается небольшими объемами выпуска, низкой производительностью технологических линий и, как следствие, высокой стоимостью продукции.

Кроме полилактида из полиэфиров, способных к биоразложению, широко используются смеси гидроксикарбоновых кислот, такие как поли-3-оксибутират и сополимер поли-2-оксисаляной кислоты с поли-3-оксивалериановой кислотой.

Наряду с полимерами, полученными на основе индивидуальных гидроксикарбоновых кислот, либо их сополимеров, обладающих гарантированной биоразлагаемостью, используют полиоксикарбоновые кислоты в сочетании с различными синтетическими продуктами и природными полимерами в качестве инициаторов биоразлагаемости всей композиции. Последнее позволяет придать изделию свойства биodeградации, понизить его стоимость и обеспечить высокие физико-механические свойства. Главное в вопросе компаундирования — соблюдение приемлемых соотношений, обеспечивающих как потребительские свойства, так и способность к биodeградации при компостировании отслужившего изделия.

Пластмассы с природными полимерами

Ко второй группе биоразлагаемых полимеров относятся пластмассы, в состав которых входит крахмал, целлюлоза, хи-



Скорость разложения полимеров зависит от целого ряда факторов, поэтому для разложения биополимеров необходима инфраструктура компостирования

тозан или протеин. Они представляют собой, как правило, композиционные материалы, содержащие самые различные добавки. При этом важно соотношение компонентов, обеспечивающих, прежде всего биоразлагаемость системы, высокие физико-механические свойства и приемлемую цену.

Наиболее широко из ряда природных соединений в биоразлагаемых упаковочных материалах используется крахмал. Для получения разрушаемой бактериями водорастворимой пленки из смеси крахмала и пектина в состав композиции вводят пластификаторы: глицерин или полиоксидиэтиленгликоль. С увеличением содержания крахмала хрупкость пленки увеличивается. Несмотря на то, что сам крахмал биоразлагаем, для ускорения биodeградации и получения изделий с заданными свойствами в композицию наряду с крахмалом вводят и полимеры на основе полиэфира. Пленка, полученная из смеси крахмала и полилактида, разлагается в компосте при 40 °С в течение семи суток.

Из тройной композиции хитозан, микроцеллюлозное волокно и желатин получают пленки повышенной прочности, способные разлагаться микроорганизмами при захоронении в землю. В зависимости от методов обработки хитозана способность пленки к биоразложению значительно изменяется. Так, пленка на основе ацилированного хитозана разлагается в среде аэробного городского компоста намного быстрее, чем целлофановые.

Для создания биоразлагаемых пластиков используют и другие продукты растительного мира, в частности лигнин и лигнинсодержащие вещества

в сочетании с протеином и другими добавками. Так, в Японии при получении биодеструктурируемых полимерных материалов, находящихся применение в сельском хозяйстве, используют обработанную термомеханически древесную массу в композиции с поливинилацетатом и глицерином.

Использование природных полимеров — полисахаридов, белков для изготовления биоразлагаемых пластиков интересно, прежде всего, тем, что ресурсы исходного сырья возобновляемы и, можно сказать, неограничены. Основная задача исследователей — разработать композиционные биодegradуемые материалы, обеспечивающие необходимые свойства, приближающиеся к синтетическим многотоннажным полимерам.

Многотоннажные полимеры

Придание биоразлагаемости многотоннажным промышленным полимерам (полиэтилену, полипропилену, поливинилхлориду, полистиролу и полиэтилентерефталату) может быть обеспечено несколькими способами:

- введением в структуру полимеров молекул, содержащих в своем составе функциональные группы, способствующие ускоренному фоторазложению полимера;
- получением композиций многотоннажных полимеров с биоразлагаемыми природными добавками, способными в определенной степени инициировать распад основного полимера;
- направленным синтезом биодegradуемых пластических масс на основе промышленно-освоенных синтетических продуктов.

К фоторазлагаемым полимерам относятся сополимеры этилена с оксидом углерода. Фотоинициаторами разложения базового полимера полиэтилена или полистирола являются винилкетонные мономеры. Введение их в количестве 2–5% в качестве сополимера к этилену или стиролу позволяет получать пластики со свойствами, близкими к ПЭ или ПС, но способные к фотодegradации при действии ультрафиолетового излучения.

С целью ускорения фото- и биоразложения пленок на основе полиэтилена для сельского хозяйства, полипропилена или полиэтилентерефталата в них вводят пульпу целлюлозы, алкилкетонные или фрагменты, содержащие карбонильные группы. Полученные пленки сохраняются в течение 8–12 недель, прежде чем они начнут фото- и биоразлагаться.

Следует отметить, что в последнее время проблема решения вопроса био-



Биопластики на основе растительного сырья, но не отличающиеся по свойствам от полученных традиционно, только начинают свой путь, однако эксперты Pira International утверждают, что спрос на рынке упаковки сместится от биоразлагаемых полимеров к биоупаковке, изготовленной из экологически чистых материалов

разлагаемости синтетических полимеров путем введения в их состав природных компонентов находится в стагнации. Приоритетным направлением получения биоразлагаемых синтетических пластиков в настоящее время является синтез соответствующих полиэфиров и полиэфирамидов.

Разлагаемые сополиэфиры получают на основе алифатических диолов и органических дикарбоновых кислот. Их склонность к биоразложению зависит от количества терефталевой кислоты в полиэфире по отношению к алифатической, полиэфир сохраняет биоразлагаемость и обладает физико-механическими свойствами, обеспечиваю-

щими практическое использование полимера.

Полимеры могут содержать наполнители: целлюлозу, древесную муку, крахмал, придающие ему достаточную жесткость и прочность. В последнее время активно разрабатываются биоразлагаемые композиции, содержащие в своих составах как полиэфир-полиамидные, так и уретановые, карбонатные группы и в особенности фрагменты гидроксикарбоновых кислот, что позволяет получать на их основе широкую гамму компостируемых изделий, обладающих высокими физико-механическими свойствами и приемлемой ценой.

Диаграмма 3. Мировой рынок упаковки из биоматериалов в зависимости от вида продукта, 2010 г. (%)

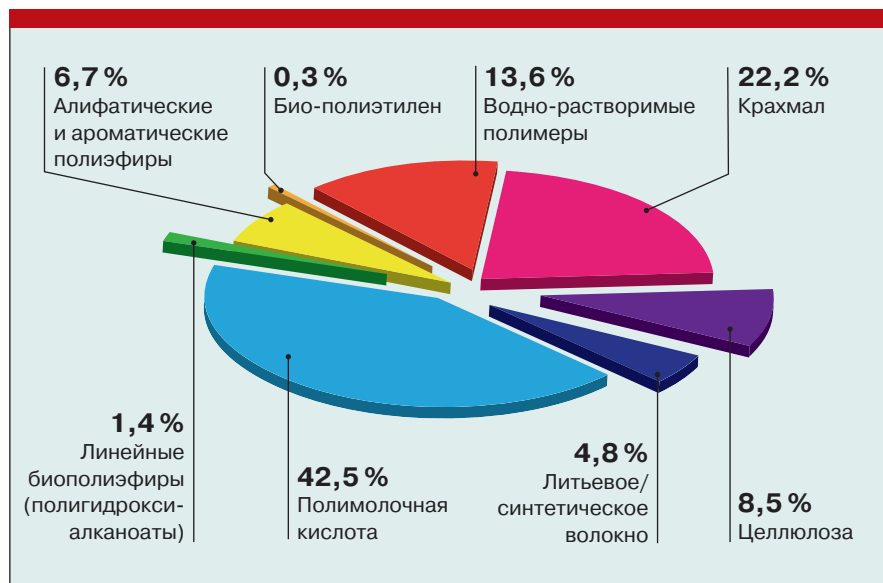


Диаграмма 4. Объемы производства биополимеров в разных странах мира (%)



Рынок упаковки

Мировой рынок упаковки из биоматериалов в зависимости от вида используемых полимеров представлен на диаграмме 3. Наиболее существенную долю рынка сегодня занимают полимеры из полилактида, далее следуют пластмассы на основе крахмала и целлюлозы.

Однако, согласно прогнозам Pira International Ltd., традиционные биопластичные упаковки на основе крахмала, целлюлозы и полиэфира к 2020 году будут постепенно вытесняться био-полиэтиленом. Сегодня доля биodeградируемого ПЭ составляет менее 1%, к 2020 году этот материал может занять четверть всего рынка биоупаковки.

Стандартизация биополимеров

Основной проблемой стандартизации является классификация и типологизация биополимеров. Многие эксперты сходятся во мнении, что критерий «возобновляемости углерода» должен быть главным признаком классификации биополимеров. Кроме того, в качестве признаков классификации предлагаются параметры, определяющие содержание «растительной массы» или «биологической массы» в составе биополимера.

В случае решения проблемы стандартизации биополимеров, возможен переход к утверждению стандартов по компостированию биополимеров и условий их переработки на предприятиях утилизации. На данном этапе необходимо определить допустимые нормы выхода CO₂ при утилизации биополимеров и способы его абсорбции, с целью ог-

раничения дополнительных выбросов парниковых газов в атмосферу.

Основные производители

В настоящее время производители полимеров на базе молочной кислоты значительное внимание уделяют вопросам удешевления получаемой биоразлагаемой продукции за счет создания высокопроизводительных технологических процессов.

Активную работу в совершенствовании технологии производства молочной кислоты проводит американская фирма Cargill Inc. На базе молочной кислоты она освоила выпуск биоразлагаемого полимера Eco-Pla, листы из которого сравнимы по ударопрочности с полистиролом. Покрытия и пленки отличаются высокой прочностью, прозрачностью, блеском, приемлемой температурой экструзии, около 200 °С, имеют низкий коэффициент трения. Пленка хорошо сваривается и при этом может биоразлагаться при компостировании. Фирмой Cargill Inc. в результате проведенных работ освоено производство полилактида ферментацией декстрозы кукурузы мощностью до 6 тыс. т/год. В перспективе она планирует расширить производство до 50–150 тыс. т/год и снизить стоимость полилактида с 250 до 2,2 долл./кг.

Голландская фирма CSMN выпускает 34 тыс. т/год молочной кислоты с возможным последующим увеличением мощности в два раза. Технология получения кислоты разработана и запатентована совместной фирмой PURAC — GRUPPE, поставляющей молочную кислоту под маркой PURAC на мировой рынок.

С целью удешевления полимера на основе молочной кислоты японской фирмой Mitsui Toatsu освоена опытно-промышленная установка получения полилактида в одну стадию. Образующийся продукт представляет собой термостойкий полимер со свойствами, лучшими, чем пластик, полученный по двухстадийному процессу. При этом цена нового материала составляет 4,95 долл./кг. На основе этого полилактида фирма Dai Nippon разработала жесткую пленку, по свойствам, сравнимую с полистиролом, и эластичную — с полиэтиленом.

Исследованием технологии получения полимеров на основе полимолочной кислоты, начиная с 1991 года, активно занимается финская фирма Neste, где всесторонне изучаются физико-механические свойства полилактида с молекулярной массой 5000–10000 и рассматриваются области применения такого полимера.

Департамент биотехнологии японской группы Toyota построил пилотную установку мощностью 1 тыс. т по производству полимолочной кислоты. Nuscail — предприятие, находящееся в Нидерландах, запустило промышленное производство полимолочной кислоты мощностью 50 тыс. т продукта в год.

В США агрохимическая группа ADM и биотехнологическая компания Metabolix планируют построить завод по производству био-полиэфира (био-полиэстера), производственной мощностью 50 тыс. т в год. Американская группа Procter & Gamble Chemicals планирует запустить в Европе производство



В марте 2012 года Европейская ассоциация производителей биопластиков одобрила принятую Евросоюзом Стратегию биоэкономического развития. Ее основной задачей является инициирование начала перехода от «нефтезависимой» европейской экономики к биоэкономике

ферментативного полиэстера. Завод компании Tianan по производству полимолочной кислоты работает в Китае.

На основе крахмала фирма Biotec GmbH производит компостируемые пластиковые массы для различных областей применения: литевой биопласт в виде гранул для литья изделий разного назначения, пеноматериалы для упаковки пищевых продуктов, гранулы для получения компостируемых раздувных и плоских пленок — Bioflex. Высокая экологичность и способность разлагаться в компосте при 30 °С в течение 2-х месяцев с образованием благоприятных для растений продуктов распада делает перспективным применение подобных материалов в быту.

В рамках программы по охране окружающей среды чешская фирма Fatra совместно с производителями крахмала и институтом полимеров разработала разлагающуюся при компостировании упаковочную пленку марки Ecofol на основе крахмала с полиолефином. Использование недорогих компонентов позволило получить готовую пленку по цене 70 крон/кг. Такая пленка в условиях компостирования разлагается за 3–4 месяца.

Японские исследователи при получении биодеструктируемых полимерных материалов, находящих применение в сельском хозяйстве, используют обработанную термомеханически древесную массу в композиции с поливинилацетатом и глицерином.

В последнее время особое внимание разработчиков привлекают композиции, содержащие хитозан и целлюлозу. Из них получают биоразлагаемые пластики, пленку с хорошей прочностью и водостойкостью, когда в смеси содержится 10–20 % хитозана. Тонкие пленки деструктируют в почве за 2 месяца, полностью растворяются и исчезают. Плотность пластика целлюлоза-хитозан — 0,1–0,3 г/см³.

Фирмой Showa (Япония) разработан биодеструктируемый полимер для внешнего корпуса телевизоров и персональных компьютеров. Полимер является одним из типов терморектопластов, получаемых при нагревании аминокислоты с протеином, хотя состав подробно не обсуждается. Предложенный материал имеет высокую теплоустойчивость, прочность и упругость, разлагается в воде и под действием подпочвенных бактерий.

Два химических гиганта BASF и Bayer AG занимаются получением биоразлагаемых синтетических пластиков путем синтеза соответствующих полиэфира и полиэфирамидов. На основе такого полиэфира еще в 1995 году BASF освоил производство биоразлагаемого пластика Ecoflex F, применяемого для изготовления мешков, сельскохозяйственной пленки, гигиенической пленки, для



В России производство биополимеров, увы, практически отсутствует. Спрос на биоупаковку формируют сети премиального сегмента, которые подчеркивают, что их продукция продается именно в экологичной упаковке. В этом случае за такой товар доплачивает потребитель, а не производитель

ламинирования бумаги. Механические свойства Ecoflex F сравнимы с ПЭНП. Из него получают пленку с высокой разрывной прочностью, гибкостью, водостойкостью и проницаемостью водных паров. Перерабатывается он методом экструзии с раздувом и охлаждением на валах, как полиэтилен низкой плотности. Его способность к деформации позволяет получить тонкие пленки (менее 20 мкм), которые не требуют специальной обработки. Пленка из Ecoflex F хорошо сваривается, на нее наносится печать на обычном оборудовании.

Использование фирмой собственного исходного сырья, производственных мощностей позволяет производить гранулы синтетического полиэфира по цене 6,5–8,0 евро/кг в зависимости от качества. Композиции, содержащие основной компонент — сополиэфир повышенной вязкости, используют для получения биоразлагаемых пенопластов для упаковки.

Начиная со второй половины 90-х годов прошлого века, Bayer AG выпускает новые компостируемые, биоразлагаемые в аэробных условиях термопласты ВАК-1095 и ВАК-2195 на основе полиэфираадида. Материал имеет высокую адгезию к бумаге, что позволяет широко использовать его для изготовления влаго- и погодостойкой упаковки, используемой в пищевой промышленности и сельском хозяйстве. Мешки из ВАК-1095 в компосте при соответствующем увлажнении разлагаются за 10 дней на биомассу, диоксид углерода и воду.

Переработка композиций в конечные изделия ведется на стандартном

оборудовании. Таким образом, можно достаточно быстро освоить выпуск новых экологически безопасных полимеров и в значительной степени решить задачу понижения цены биоразлагаемых пластиков, уменьшить проблему полимерного мусора из отходов тары и упаковки и сократить захоронения полимеров в землю.

Оргвыводы

Сегодня можно с уверенностью утверждать, что биопластики эффективные и технологически зрелые материалы. Они способны улучшить баланс между экологическими выгодами и воздействием пластмасс на окружающую среду. Анализ жизненного цикла показывает, что биопластик может сократить выбросы CO₂ на 30–70 % по сравнению с обычной пластмассой (в зависимости от материала и области применения). Более того, увеличение использования биомассы в биопластике имеет явное преимущество: возобновляемость и доступность.

Направления применения биополимеров расширяются — от бытовых и сельскохозяйственных до общепромышленных и машиностроительных. Опережающее развитие технологий производства и переработки биодegradуемых и компостируемых полимеров имеет государственную поддержку в ряде стран Европы.

К сожалению, вопросам разработки и практическому освоению технологии биоразлагаемых пластиков в России уделяется недостаточное внимание. ■