

Характерной чертой современной экологии (или мегаэкологии) является то, что она из строго биологической науки превратилась в комплекс наук, представляющий собой цикл знаний, вобравший в себя разделы различных естественных и гуманитарных наук [1]. В настоящее время стратегия в решении экологических проблем, обусловленных влиянием высокомолекулярных соединений на свойства Земли, включает изучение способов обращения отходов полимерной промышленности, исследование кинетики и механизмов процессов синтеза полимеров, обладающих повышенной экологической чистотой, разработку малоотходных технологий получения полимеров и их использования и т.п. [2-4]. Актуальность проблем охраны окружающей среды, связанных с производством и применением полимеров, заключается, с одной стороны, с их незаменимостью (благодаря уникальности их физико-химических и потребительских свойств), а с другой стороны, с огромными объемами их производств и изделий из них, которые, в конечном счете, переходят в разряд отходов, опасных для окружающей природной среды. В частности, большое количество полиэтилена перерабатывается в пленочные материалы, с которыми мы встречаемся в быту на каждом шагу. Это - упаковочные материалы - пакеты и сумки для продуктов, различные контейнеры для хранения разнообразных жидкостей (от воды до минеральных масел), которые, выполнив свои функции, выбрасываются и нарушают естественный круговорот веществ в природе. Проблема усугубляется еще и тем, что промышленные синтетические полимеры, такие как полиэтилен, полипропилен, полистирол, полиамиды, полиэферы и др. в обычных условиях являются весьма устойчивыми химическими соединениями. Многие из них способны выдерживать воздействие солнечного излучения и кислорода воздуха в совокупности с воздействием тепла и влаги в природных условиях в течение десятков лет без заметного химического разрушения. Из полимеров, подвергающихся разрушению, образуются фрагменты, которые сохраняются довольно длительное время в окружающей среде и загрязняют ее в течение многих лет. Какие же подходы используют для борьбы с загрязнением природы, связанным с производством полимеров? Во-первых, это уничтожение отработавших и выброшенных полимеров. Самым естественным могло бы быть окисление этих органических веществ, протекающее при высоких температурах (сжигание). Однако при этом уничтожаются ценные вещества и материалы. Продуктами сжигания в лучшем случае являются вода и углекислый газ; а это значит, что не удастся вернуть даже исходных мономеров, полимеризацией которых получали уничтожаемые полимеры. Кроме того, выделение в атмосферу больших количеств углекислого газа (CO_2) приводит к глобальным нежелательным эффектам, в частности к парниковому эффекту. При сжигании образуются вредные летучие вещества, которые загрязняют воздух, воду и почву (в некоторых случаях могут распространяться на различные глубины земной коры). Например, в случае поливинилхлорида - это разнообразные

низкомолекулярные хлорированные органические вещества, отличающиеся высокой токсичностью, в том числе канцерогенностью; образуется и газообразный хлористый водород, который, растворяясь в воде, дает соляную кислоту. Даже сжигание полиэтилена, макромолекулы которого состоят из атомов углерода и водорода, продуктами сжигания которого являются вода и углекислый газ, совсем небезопасно. Не говоря уже о многочисленных добавках, в том числе красителей и пигментов, в окружающую среду выделяются разнообразные соединения, включающие тяжелые металлы, используемые в качестве катализаторов при синтезе полиэтилена, крайне вредные для здоровья людей. Уничтожение же продуктов сжигания крайне не эффективно с экономической точки зрения. Значительно более перспективным и разумным способом снижения загрязнения окружающей среды полимерами является вторичная переработка отслуживших свой срок полимеров и изделий из них. Проблема эта, однако, не столь проста, как может показаться на первый взгляд, хотя бы уже потому, что мы имеем дело, как правило, с грязными отходами, которые включают, например, частицы песка. Это исключает возможность применения высокотехнологичного оборудования, используемого при первичной переработке исходных полимеров. Это оборудование просто быстро вышло бы из строя из-за абразивного воздействия твердых частиц минерального происхождения. Но даже при переработке, если она возможна в принципе, получаются "грязные" изделия, товарный вид и потребительские свойства которых не могут конкурировать с первичными изделиями. Вместе с тем, существует возможность использовать продукты вторичной переработки по другому назначению, предполагающему существенно пониженные требования. В частности, загрязненные изделия из полиэтилена могут быть переработаны в пластины толщиной в несколько миллиметров для применения в качестве кровельного материала, имеющего ряд неоспоримых преимуществ перед традиционными, таких, как низкая плотность, а значит, малый вес, гибкость и коррозионная стойкость, а также низкая теплопроводность, а значит, хорошие теплоизолирующие свойства. Наибольшие успехи в этом достигнуты при вторичной переработке крупнотоннажных изделий из каучуков (более подробно об этом будет сказано ниже). При этом качество полученных «вторичных» шин практически не уступает исходным. Такой подход позволяет одновременно заметно снизить вред для окружающей среды из-за ее замусоривания бесполезными изделиями и в то же время значительно экономить расход каучуков, получаемых либо полимеризацией продуктов переработки нефти, либо из латексного сока деревьев гевеи. В последние годы начали практически реализовываться новые идеи синтеза "экологически чистых" полимеров и изделий из них. Прежде всего, это касается полимеров и материалов из них, способных более или менее быстро разлагаться в природных условиях. Следует при этом заметить, что все биологические полимеры, то есть полимеры,

синтезируемые растениями и живыми организмами, к числу которых относятся в первую очередь белки и полисахариды, в той или иной степени подвержены разрушению, катализаторами которого являются ферменты. В этих случаях соблюдается принцип: что создает природа, то она способна разрушить. Если бы этот принцип не срабатывал, то те же полимеры, в огромных количествах производимые микроорганизмами, растениями и животными, после их гибели оставались бы на земле. Но этого не происходит, и высокоэффективные биологические катализаторы - ферменты - делают свое дело и успешно справляются с этой задачей. Что касается синтетических полимеров, то природа еще не выработала эффективных средств и механизмов их разложения. В лучшем случае можно рассчитывать, что некоторые ферменты, ответственные за быстрое и избирательное разрушение природных органических веществ, смогут делать то же самое и в отношении синтетических полимеров, в состав которых входят соответствующие функциональные группы. Одним из эффективных способов получения экологически чистых полимеров могут быть процессы полимеризации в отсутствие поверхностно-активных веществ (например, полимерные дисперсии, не содержащие эмульгаторы). К синтетическим полимерам, склонным к биоразложению, относятся сложные полиэфиры. Число звеньев в цепи полимеров, называемое степенью полимеризации, составляет приблизительно 100. Если эти полимеры закопать в землю на четыре недели, а затем извлечь и взвесить, то окажется, что их вес уменьшается в среднем на 20%. Это характерно для катализируемого ферментами гидролиза, продуктами которого являются низкомолекулярные вещества, растворимые в воде и диффундирующие в окружающее пространство. Этот процесс протекает на поверхности твердого образца, поскольку ферменты, будучи белками, то есть природными полимерами, не способны проникать в объем образца полиэфира, который приготавливают в форме пленки. Источником таких ферментов служат грибки, обитающие в почвах. Одновременно с этим в объеме образца протекает и химический гидролиз, то есть разрушение сложноэфирных связей полимерных цепей молекулами воды, способными проникать внутрь образца полимера. Этот процесс сопровождается разрывом цепей в любом месте с равной вероятностью. В результате химического разрушения образуются осколки цепей, имеющие молекулярную массу (или степень полимеризации) того же порядка величины, что и исходные макромолекулы, и неспособные растворяться в воде. В результате наблюдается уменьшение молекулярной массы полимера и ухудшение механических свойств образца. В том случае, если в полимерной цепи нет "слабых связей", способных расщепляться ферментами или подвергаться химическому разрушению в природной среде, дело обстоит гораздо сложнее. Типичный пример такого рода - полиэтилен, цепи которого образованы атомами углерода. Этот полимер, если его степень полимеризации

превышает 20 - 30, не подвергается расщеплению ферментами и не используется в пищу микроорганизмами. В то же время известно, что короткие цепи полиэтилена с $n \leq 20$ в действительности служат пищей (субстратами) для определенной группы микроорганизмов, насчитывающей более 100 разновидностей. Такой процесс с точки зрения химии представляет собой последовательные химические превращения, катализаторами каждого из которых является определенный фермент, E_i . Это показано на схеме 1.

Предполагается, что в результате превращений образуется уксусная кислота, которая и используется микроорганизмами как пища и исходный строительный материал. Ясно, что если осуществить разрушение высокомолекулярного полиэтилена, используемого для получения разнообразных материалов и имеющего степень полимеризации $n > 1000$, на более короткие фрагменты с $n \leq 20$, то дальнейшее расщепление его могут осуществлять микроорганизмы, обитающие в природной среде. Для того чтобы длинная цепь полиэтилена в природных условиях могла расщепляться на относительно короткие фрагменты, в нее при синтезе полимера вводят "слабые связи", которые под действием солнечного света, его коротковолновой составляющей, называемой ультрафиолетовой, в присутствии кислорода и влаги атмосферы способны разрушаться с заметной скоростью. Образующиеся в результате химического разрушения фрагменты способны, в свою очередь, подвергаться биоразрушению. В последние годы разработаны и другие приемы, позволяющие получать биоразрушаемые полимерные материалы, не требующие вмешательства в процесс синтеза макромолекул. Другие подходы опираются на получение смесей из устойчивых полимеров, как, например, полиэтилен, и биоразлагаемых, например, как хорошо известный крахмал. Если ввести в такую смесь на стадии переработки полиэтилена в изделия достаточное количество крахмала, то он будет разлагаться микроорганизмами при попадании материала в почву. При этом в изделии (пленке) будет оставаться полиэтилен, который диспергируется на мелкие частицы и исчезает. Очевидно, что наилучшим решением проблемы экологически чистых полимерных материалов было бы использование природных полимеров, для разрушения которых природой выработаны эффективные механизмы. Такие полимеры в избытке находятся в растениях и в живых организмах. В первом случае это хорошо известная целлюлоза - полимер высокой молекулярной массы, из которого примерно на половину состоит древесина. В случае живых систем - это главным образом белки - полимеры α -аминокислот. В их цепях в строго определенном для каждого вида белка порядке и количестве расположены остатки α -аминокислот, число которых составляет сотни и тысячи. Широко известными полимерными материалами, построенными из белков, являются шерсть, шелк, кожа. Как целлюлоза, так и шерсть, попадая в окружающую среду, подвергаются химическому разрушению, а также разлагаются и используются в

пищу различными микроорганизмами, например бактериями и грибами, являющимися неотъемлемыми компонентами "живой" почвы. Иными словами, они являются биоразлагаемыми веществами. Биоразрушение это химическое расщепление, вызываемое биохимическими реакциями, в первую очередь катализируемыми ферментами, которые синтезируют микроорганизмы. Эти реакции могут протекать как в присутствии, так и в отсутствие кислорода воздуха. Однако эти природные полимеры не могут заменить широкого ассортимента современных синтетических полимеров. Поэтому ученые непрестанно ищут возможности расширить количество полимеров, синтезируемых живой природой. Заметим, что, помимо "экологической чистоты" таких полимеров, они обладают несомненными преимуществами перед синтетическими, поскольку получают из так называемого "возобновляемого сырья" - растений и живых организмов, которые непрерывно воспроизводятся, в то время как синтетические полимеры получают из продуктов переработки нефти, а ее запасы на земле ограничены. Поиски новых полимерных материалов природного происхождения в последние годы привели к очевидным успехам. Удалось обнаружить бактерии, живущие в почве и способные синтезировать полимеры в качестве внутриклеточного резервного материала. Весьма перспективными среди таких полимеров являются полиэфиры общей формулы $R = -(CH_2)_xCH_3$, где $x = 0 - 8$. Свойства этих полиэфиров в зависимости от длины боковой группы $-R$ изменяются от характерных для жестких пластиков при малых x до типичных каучуков при больших x . В этих пределах можно тонко изменять свойства полимеров, смешивая в одной и той же макромолекуле звенья, имеющие различные боковые группы $-R$. Для того чтобы бактерии, синтезирующие такие полимеры, включали в их цепи различные группы $-R$ в заданном соотношении, нужно правильно составлять рацион питания бактерий. Для чего же бактерии синтезируют полимеры? Оказывается, что они заготавливают их впрок, если поставить их в "тяжелые" условия, в которых они вынуждены изо всех сил бороться, чтобы выжить. Если условия жизни бактерий нормальные, то они используют широкую гамму органических веществ, перерабатывая их для производства необходимой для жизни энергии и создания материалов и веществ, необходимых для строительства клеток, и ничего не заготавливают впрок. Если же этим бактериям «подсунуть» неподходящую пищу, то они начнут нарабатывать рассмотренные выше полимеры и откладывать их внутри клетки. Гранулы полимера внутри таких клеток легко обнаружить с помощью электронного микроскопа. После разрушения клеток находящийся в них полимер отделяют от клеточной массы и перерабатывают. Очень важно, что такие бактериальные полиэфиры можно перерабатывать в пленки, волокна и изделия, используя то же оборудование, что и для переработки обычных синтетических полимеров. При этом легко заставить одни и те же бактерии производить широкую гамму полимерных продуктов с

заданными свойствами. В настоящее время во всех развитых странах созданы промышленные ферментеры, то есть аппараты, в которых выращивают бактерии в промышленных масштабах. Как же распоряжается сама бактерия с накопленным полимером и когда она это делает? Бактерия потребляет этот полимер в пищу в качестве субстрата, когда в окружающей среде уже не может найти пищи. Она подвергает этот резервный полимер ферментативному расщеплению и использует продукты гидролиза в качестве источника энергии и пищи для того, чтобы выжить. В окружающей нас среде, в том числе в почве, живет множество микроорганизмов, выделяющих ферменты, способные, как и внутриклеточные, расщеплять бактериальные полиэферы. Поэтому отработавшие свой срок и выброшенные изделия из этих полимеров подвергаются в природе полному биологическому разрушению.