

УДК 541.64:577.15.04

БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ ПОЛИМЕРЫ

© 1997 г. В. А. Васнев

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28*

Поступила в редакцию 01.03.97 г.

Принята в печать 21.05.97 г.

Приведены литературные данные в области биоразлагаемых полимеров, используемых в качестве пленочных упаковочных материалов. Рассмотрены различные способы получения таких полимеров и материалов из мономеров, из олигомеров и удлинителей цепи, химическим превращением макромолекул, смешением полимеров. Показано влияние химического строения, ММ, надмолекулярной структуры и других факторов на способность полимеров к биоразложению. Проанализированы различные подходы создания биоразлагаемых полимеров с учетом необходимости совместного решения химических и микробиологических проблем.

ВВЕДЕНИЕ

Большой объем мирового производства полимеров и связанное с этим широкое использование полимерных пленок в качестве упаковочных материалов привели к появлению важнейшей проблемы, вызванной необходимостью утилизации отходов. Дело в том, что пленочная упаковка является трудно собираемым и сортируемым отходом. Это приводит к накоплению упаковочных материалов после их использования в окружающей среде и, как следствие, вызывает ее загрязнение. С этих позиций дальнейшее развитие так называемой цивилизации может привести к печальному итогу – человечество окажется на мусорной свалке. Уже в 80-х годах количество полимерного мусора, ежегодно поступающего на свалки, превышало 15×10^6 тонн. И с каждым годом это количество катастрофически возрастает.

Чтобы не накапливаться в природе, рассеянные полимерные отходы, в том числе отходы полимерных упаковочных пленок, под воздействием внешней среды (микроорганизмы, свет, вода, тепло и другие факторы), должны разрушаться и ассимилироваться окружающей средой. Среди перечисленных факторов биоразрушение полимерных отходов является наиболее надежным, быстрым и в принципе экологически безопасным способом утилизации. Действие же света, воды и других факторов часто способствуют биоразложению полимеров.

Проблема усугубляется тем, что в отличие от природных полимеров (полисахариды, белки) большинство синтетических полимеров, в частности ПЭ, ПП, ПВХ, ПС, устойчивы к биодеструкции [1]. К сожалению, именно эти полимеры чаще всего служат для изготовления различных упаковочных материалов.

Чтобы решить эту проблему, необходимо для изготовления пленочных упаковочных материалов использовать полимеры с высокой биоразлагаемостью. В настоящее время существует несколько направлений создания таких материалов: синтез новых полимерных структур; введение в макромоллекулы фрагментов, разлагающихся под действием света и воды; использование смесей полимеров, в которых по крайней мере один из компонентов (природный полимер, пластификатор) хорошо биоразлагается.

По данной проблеме опубликовано большое число обзоров (например, [1–10]), статей и патентов. Автор настоящего обзора первую свою аналитическую статью по биоразрушаемым полимерам опубликовал в 1983 г. [3].

В представленном материале рассмотрены и обобщены литературные данные, охватывающие последние 15–20 лет (с акцентом на последние годы) и связанные главным образом с получением полимеров, которые уже используются или могут быть использованы в качестве пленочной упаковки.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИМЕРОВ

В настоящее время существует несколько направлений получения биоразлагаемых полимеров. Схематически эти направления могут быть представлены следующим образом:

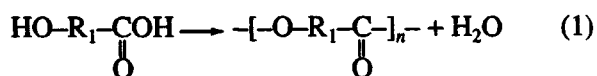


Схема

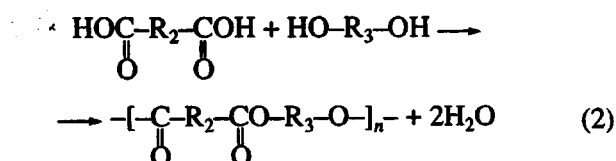
Синтез полимеров из мономеров

Наибольшее распространение среди синтетических биоразлагаемых полимеров получили алифатические сложные полиэфиры, содержащие сложноэфирные группы в основной цепи или в боковых группах. Причем больший интерес вызывают не гомополимеры, а сополимеры, статистические или блочные. Для их синтеза используют весь спектр экспериментальных методов, применяемых в химии полимеров: поликонденсацию, полимеризацию циклов, полимеризацию виниловых соединений. Кроме того, именно биоразлагаемые сложные полиэфиры получают не только химическим, но и микробиологическим способом.

В случае поликонденсации имеется четкая тенденция синтезировать сложные полиэфиры двумя методами: гомополиконденсацией оксикарбоновых кислот (уравнение (1)) и гетерополиконденсацией дикарбоновых кислот с гликолями (уравнение (2)):



($\text{R}_1 = -\text{CH}_2-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, ...).



(R_2 и $\text{R}_3 = -\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_4-$, ...).

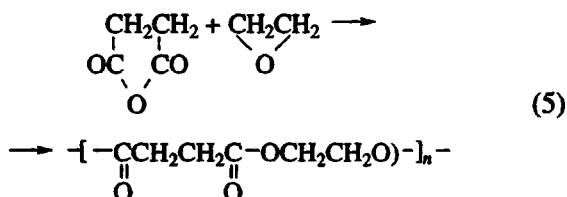
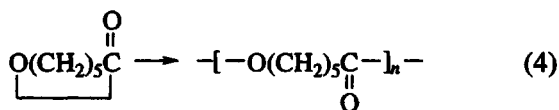
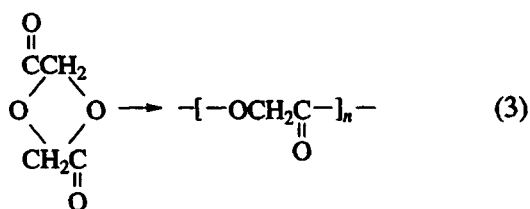
Как правило сложные полиэфиры получают высокотемпературной поликонденсацией в массе в присутствии катализаторов (соединений Ti, Zn, Mn, Sb, Zr, Hf и других металлов, *n*-толуолсульфокислоты).

При гомополиконденсации в качестве оксикарбоновых кислот используют *D*-молочную и гликолевую кислоты или их смеси [11], смесь *L*-молочной и гликолевой кислот [12], смесь *L*- и *D*-молочных кислот [13], смесь *L*-молочной и 6-гидроксикарбоновой кислот [14].

В случае гетерополиконденсации выбор мономеров более разнообразен. Биоразлагаемые сложные полиэфиры получают взаимодействием янтарной, азелаиновой или себационовой кислот с этилен- или гексаметиленгликолем [15], адипиновой и(или) себационовой с бутиленгликолем [16], винной кислоты с гликолями [17, 18], янтарной или других алифатических кислот и дифенилкарбоната с гликолями [19, 20], алифатических дикарбоновых кислот с гликолями, в том числе с 1,4-циклогександиметанолом, с последующей блокировкой концевых групп моноизоцианатом [21], янтарного ангидрида с бутиленгликолем [22], диметилового эфира янтарной кислоты с гликолями [23], алифатических дикарбоновых и оксикарбоновых кислот с гликолями [24]. К сожалению,

наиболее широко применяемый в практике сложный полиэфир–ПЭТФ, получаемый из терефталевой кислоты или ее диметилового эфира и этиленгликоля, плохо биоразлагается [1, 3, 10].

Другим распространенным методом получения биоразлагаемых сложных полиэфиров является полимеризация циклов: лактидов (гликолидов), лактонов, циклических ангидридов с циклическими простыми эфирами. Указанные направления синтеза показаны на примерах полимеризации гликолида, капролактона и янтарного ангидрида с этиленоксидом (уравнения (3)–(5) соответственно).



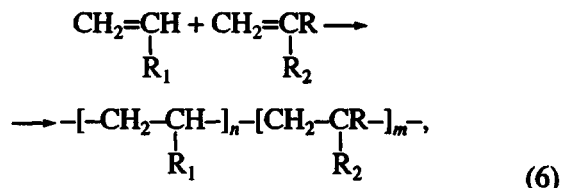
Полимеризацию циклов проводят в растворе в присутствии катализаторов (соединений Sn, Zn, La, K, Al и других металлов).

Наряду с гомополимеризацией используют со-полимеризацию лактидов и лактонов.

Для синтеза биоразлагаемых полимеров применяются разнообразные циклы: мезо-, *L*- и *D*-изомеры лактида [25, 26], капролактон [27], 3-бутиролактон [28, 29], смесь бутиро- и капролактонов для получения блок-сополимеров [30], бутиролактон(А) в присутствии макроинициатора – ПЭГ (В) для получения триблок-сополимеров А–В–А [31], *L*- и(или) *D,L*-лактиды вместе с полипропиленгликолем для получения блок-сополимеров [31], лактиды, гликолид, пропиолактон или их смесь для получения блок-сополимеров звездного типа [32], смесь лактида с капролактоном [33], смесь *L*-лактида с 3-метил-5-валеролактоном [34], смесь лактида и(или) лактона с карболактоном (кумарином) [35], смесь лактида с поликапролактоном, содержащей тетрол, для получения блок-сополимеров звездного типа [36], смесь янтарного ангидрида с этиленоксидом и диэпоксидом (диглицидиладипинатом) [37].

Сополимеризацию виниловых соединений используют для синтеза биоразлагаемых полимеров, содержащих сложноэфирные группы в боковых цепях макромолекул. Так, известно, что ПВА хорошо биоразлагается [1, 3], поэтому для увеличения биоразлагаемости полиэтилена получают сополимеры этилена с винилацетатом [3].

Общая схема синтеза сложных полиэфиров сополимеризацией сложных виниловых эфиров с традиционными виниловыми мономерами (стиролом, винилацетатом и другими) представлена уравнением


$$\text{где } R_1 = \text{HO}-\left[\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{CH}_2\text{O}-\right]_x \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{AlkO}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{O}-; R = \text{CH}_3- \text{ и } \text{H}; R_2 = \text{C}_6\text{H}_5- \text{ и } \text{CH}_3\text{COO}-.$$

Сополимеризацию проводят в присутствии свободнорадикальных инициаторов в растворе, эмульсии или суспензии.

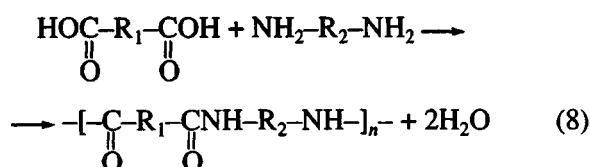
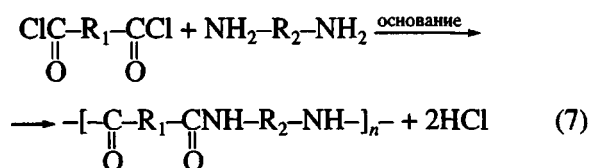
Сложные виниловые эфиры могут быть двух типов: макромерами (полимерами) или обычными мономерами. В первом случае для их синтеза концевые группы ОН сложного полиэфира, например полилактида, закрывают ненасыщенными изоцианатами, например изоцианатоэтилметакрилатом [38]. Во втором случае виниловую группу вводят в молекулу низкомолекулярного сложного эфира, например, получают винилалкиловый эфир янтарной кислоты [39].

Новым направлением в получении биоразлагаемых сложных полиэфиров является микробиологический метод. Первый в мире биоразлагаемый полимер Биопол (Biopol) – полигидроксисалканоаты на основе 3-гидроксимасляной и 3-гидроксивалериановой кислот – был получен в процессе ферментации полисахаридов (сахара, крахмала) под действием бактерии *Alcaligenes eutrophys* [40, 41]. Биопол – термопласт, который перерабатывается экструзией, выдуванием и другими традиционными методами. Полученные из этого полимера изделия за несколько недель разлагаются микроорганизмами почвы с образованием углекислого газа и воды. С использованием указанных бактерий сложные сополиэфиры получают из такого сырья как бутиленгликоль, бутиролактон, масляная и хлормасляная кислота [42, 43]. Так, из γ -бутиролактона и 4-гидроксимасляной

кислоты в анаэробных условиях при 30°C в течение 48 ч получен сополимер с M до 4.0×10^5 [43]. Пленка из этого сополимера в почве через 2 недели полностью разлагается.

Биоразлагаемые алифатические ПА после сложных полиэфиров являются наиболее изученным типом полимеров. И хотя такой широко распространенный полимер как поликапроамид (Найлон 6) не слишком хорошо биоразлагается, его чередующиеся сополимеры с α -аминокислотой (глицином) легко биоразрушимы [44]. Этот подход – синтез сополиамидов или получение полимеров (полипептидов) на основе α -аминокислот – является основным при решении задачи увеличения биоразлагаемости ПА.

Основной метод получения биоразлагаемых ПА – поликонденсация: низкотемпературная в растворе или высокотемпературная в массе (уравнения (7) и (8)):



При синтезе биоразлагаемых ПА используют различные α -аминокислоты, диамины и дикарбоновые кислоты: смесь хлорметилпивалата и метилглутамата [45], смесь глицина, аминокaproновой и адипиновой кислот [46], смесь *L*-лизина, хлорангидридов себаценовой и терефталевой кислот [47], смесь α -аминокислот, бис-(аминоциклогексил)метана (изофорондиамин или гексаметилендиамин) и адипиновой кислоты [48–50].

Новые возможности для получения биоразлагаемых ПА открывает применение производных малоновой кислоты и дикетена. Высокую биоразрушаемость проявляют ПА на основе бензилмалоновой кислоты и гексаметилендиамина [51] и полиенаминыды на основе дикетена и алифатических диаминов [52].

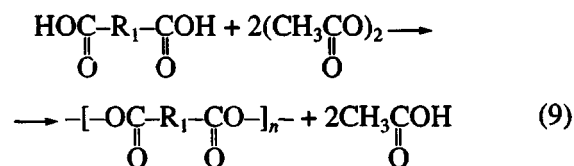
Перспективными представителями биоразлагаемых полимеров, с нашей точки зрения, являются полиамидоэфиры, так как именно в этих полимерах может быть реализовано необходимое для питания микроорганизмов соотношение углерода и азота. Так, полиамидоэфир, полученный высокотемпературной поликонденсацией из олигобутиленгликольадипината, 1,6-гексаметилендиамина и капролактама, в значительно большей степени

поддерживает рост грибов по сравнению со сложным полиэфиром (полиэтиленгликольадипинатом) и ПА (поликапроамидом) [53]. К сожалению, данных о синтезе такого типа биоразлагаемых полимеров в литературе опубликовано очень немного.

Известные как биоразлагаемые полимеры ПУ по своему строению близки к полиамидоэфирам. Полиуретаны получают из диизоцианатов и гликолей или олигомеров с концевыми группами НО.

Иногда в полиуретановые макромолекулы вводят химические связи с повышенной способностью к деструкции, например под действием света. Так, полиуретансемикарбазид, разлагающийся при УФ-облучении в течение 15–20 недель, синтезируют из 4,4'-дифенилметандиизоцианата, бутиленгликоля и дигидразида алкилтиоантарной кислоты [54]. Полиуретанамид на основе 1,6-гексаметилендиизоцианата и миндальной кислоты хорошо биоразлагается [17].

Полиангидриды известны низкой гидролитической стойкостью, что, вероятно, является одной из причин их способности к биоразложению. Полиангидриды получают из дикарбоновых кислот в присутствии уксусного ангидрида



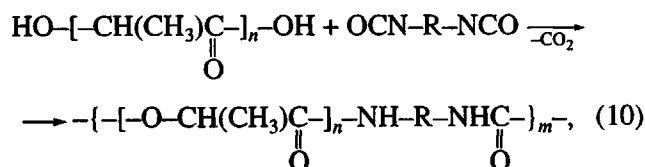
Ненасыщенные полиангидриды синтезируют из фумаровой или 1,4-фенилендиакриловой кислот в присутствии уксусного ангидрида и отверждают при нагревании [55].

Синтез полимеров из олигомеров и удлинителей цепи

Широкое применение для синтеза биоразлагаемых полимеров получил метод, основанный на увеличении ММ олигомеров за счет использования удлинителей цепи. В данном случае действуют два противоположных фактора. С одной стороны, повышение ММ полимеров способствует улучшению их механических свойств, в частности приводит к увеличению разрывной прочности пленок. С другой стороны, рост ММ часто уменьшает способность полимеров к биоразложению.

В подавляющем большинстве случаев в качестве исходных низкомолекулярных полимеров используют алифатические сложные полиэфиры с гидроксильными и(или) карбоксильными концевыми группами; удлинителями полимерной цепи служат диизоцианаты, полиазиридины, диангидриды тетракарбоновых кислот.

Общая схема взаимодействия полимера с удлинителем цепи может быть представлена на примере реакции полилактида с 1,6-гексаметилендиизоцианатом



где $\text{R} = -(\text{CH}_2)_6-$.

В результате взаимодействия полилактида ($M_n = 1.8 \times 10^4$, $T_g = 38^\circ\text{C}$) с гексаметилендиизоцианатом получен полимер с $M_n = 3.9 \times 10^4$ и $T_g = 44^\circ\text{C}$, образующий прочные пленки с разрывным напряжением более 110 МПа [56].

Изучены системы сложный полиэфир-диизоцианат: олигоэтиленгликольадипинат-гексаметилендиизоцианат [57], полигликоль (бутиленгликоль) сукцинат-гексаметилендиизоцианат [58], сополимер 3-гидроксиалкановой кислоты, гликоля, диамина и(или) аминспирта – диизоцианат(дикарбоксилат, дихлорсилан) [59], полигликольдикарбоксилат-гексаметилендиизоцианат [60–62], поликапролактон-гексаметилендиизоцианат [51, 63], полилактид-диизоцианат [64], сополимер янтарной кислоты и аддукта бисфенола А с этиленоксидом-гексаметилендиизоцианат [65]. В большинстве перечисленных систем разрывная прочность полимера после реакции с диизоцианатом заметно возрастает и становится больше 100 МПа.

Значительно реже вместо сложного полиэфира в реакции с диизоцианатом используют другие типы полимеров. Так, полипептиды, содержащие *L*- или *D,L*-аминокислоты, обрабатывают диизоцианатами на основе простых полиэфиров, полиуретанов и(или) полиамидов и получают биоразлагаемые блок-сополимеры [66].

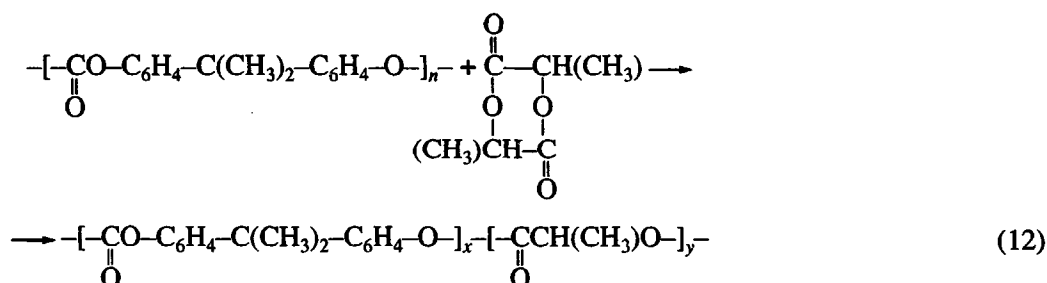
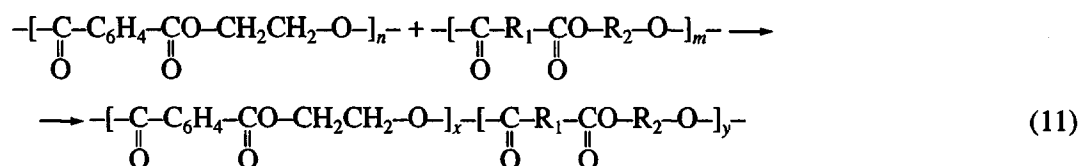
Полифункциональные азиридины {дифенилметан-*n,n'*-бис-этиленмочевина, 2,2'-бис-гидроксиметилбутанол, *трис*-[3-(1-азиридирил)пропионат]} применяют в качестве удлинителей цепи сложных полиэфиров, полученных сополимеризацией янтарного ангидрида с этиленоксидом [67–69]. В этих же работах наряду с полиазиридинами используют диизоцианаты, полиэпоксиды и полиоксазолины.

В качестве удлинителей цепи алифатических сложных полиэфиров, в частности на основе янтарного ангидрида и этиленгликоля, используют диангидриды тетракарбоновых кислот (диангидрид 1,2,3,4-бутантетракарбоновой кислоты, этиленгликоль *бис*-(ангидротримеллитат)) [70–72]. После обработки диангидридами получают полимеры, образующие биоразлагаемые прочные пленки.

Химические превращения полимеров

Использование разнообразных химических превращений полимеров для создания биоразлагаемых структур существенно расширяет синтетические возможности полимерной химии. Кроме того, в этом случае появляется интересная возможность химической модификации крупнотоннажных полимеров для придания им способности к биоразложению. Наибольшее применение в данном подходе получили такие методы химических превращений макромолекул как обменные реакции, полимераналогичные реакции (реакции прищипки), деструкция и полимеризация.

Как и в большинстве ранее разобранных случаев, основными объектами химической модификации являются сложные полиэфиры. Примерами обменных реакций, используемых для получения биоразлагаемых полимеров, служат реакции переэтерификации широко применяемых, крупнотоннажных сложных полиэфиров: ПЭТФ с алифатическим сложным полиэфиром [73] и поликарбоната с лактидом [74]

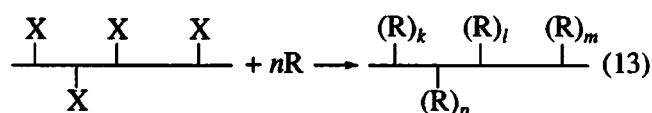


В результате реакций (11) и (12) получают биоразлагаемые сополимеры, образующие прочные пленки.

Для ускорения обменных реакций процесс проводят в присутствии катализатора (соединения Zn, Sn, кислоты), а иногда и с добавками воды или гликоля, способствующих деструкции исходного полимера [73, 75, 76].

Для получения биоразлагаемых полимеров осуществляют обменные реакции между поли-3-гидроксимасляной кислотой и капролактоном [77], алифатическими сложными полиэфирами и полиамидами (полиамид-6) [75, 76].

Полимераналогичные реакции позволяют прививать биоразлагаемые полимеры к макромолекулам биостойких полимеров, что приводит к образованию биоразлагаемых сополимеров. Общая схема реакции представлена уравнением



Так, при взаимодействии капролактона с боковыми группами OH сополимера этилена с виниловым спиртом получают биоразлагаемый сополимер, содержащий привитой к полиэтиленовой цепи поликапролактон [78].

Уменьшение ММ (деструкция) полимеров является одним из путей увеличения их способности к биоразложению [1, 3]. Например, пиролиз ПЭ или обработка его кипящей азотной кислотой приводит к образованию низкомолекулярных воскообразных продуктов, способных к биоразложению [79, 80]. Уменьшение ММ сложных полиэфиров также увеличивает их биоразлагаемость. В частности, нагревание поли-3-гидроксibuтирата с пропанолом в присутствии тетрабутоксититана вызывает уменьшение ММ полимера с $M_w = 10.9 \times 10^4$ до 1.4×10^4 без увеличения полидисперсности ($M_w/M_n = 2$) [81].

Известно другое направление деструкции полимеров, связанное с введением в их макромолекулы светочувствительных групп (светосенсибилизаторов) [2]. Кетогруппы, введенные в полиэтиленовую цепь, поглощают ультрафиолетовые лучи, в результате способствуют окислению и деструкции полимера, который начинает хорошо биоразлагаться [82, 83]. ПС, ПВХ и полиметакрилаты с фурановыми группами в макромолекулах хорошо деструктируют на свету, что увеличивает их биоразлагаемость [84].

Наряду с деструкцией полимеров возникает и противоположная задача увеличения их ММ, что способствует получению биоразлагаемых пленок с хорошими прочностными показателями. С этой целью в макромолекулы вводят виниловые группы, после чего проводят полимеризацию этих групп. Такой подход использован для получения

высокомолекулярных биоразлагаемых сложных полиэфиров [85, 86]. Например, сложный полиэфир с концевыми группами OH ($M_w = 45.4 \times 10^3$) на основе янтарной и адипиновой кислот и бутиленгликоля при нагревании обрабатывают изоцианатоэтилметакрилатом, после чего проводят полимеризацию метакрилатных групп в присутствии перекиси дикумила [85]. В результате получают полимер с $M_w = 20.9 \times 10^4$, образующий пленки с разрывной прочностью 120 МПа.

Формально близким является прием, когда для улучшения механических свойств насыщенного полимера в процессе его переработки в расплав добавляют перекись. В данном случае протекает сложный комплекс свободнорадикальных реакций, в том числе рекомбинация радикалов, приводящий к росту ММ полимера. Так, при переработке экструзией полилактида в расплав вводят небольшие количества (до 3%) перекиси бензоила, в результате получают прочные биоразлагаемые пленки или другие изделия [87].

Смеси полимеров

Использование смесей полимеров для получения различных материалов с необходимым комплексом свойств является очень прогрессивным с различных точек зрения. При создании биоразлагаемых смесей полимеров как правило применяют следующий принцип: к синтетическому полимеру добавляют хорошо биоразлагаемый полимер (природный или синтетический).

При получении синтетических и природных полимеров в качестве природных веществ чаще всего используют полисахариды, в первую очередь крахмал и целлюлозу. В принципе, не всегда введение биоразрушаемого наполнителя дает желаемый эффект. Так, введение небольших количеств (5%) растительного масла не улучшает биоразрушаемость полиолефинов [15]. В этом аспекте очень удачным природным полимером оказался крахмал [6]. В присутствии крахмала начинают биоразлагаться многие полимеры, в частности ПЭ [88]. Добавление же к крахмалу масла улучшает биодеструкцию ПЭ [89].

В последние годы проведено детальное исследование механизма влияния крахмала на биоразложение ПЗ и его сополимеров [90, 91]. Показана роль компонентов крахмала (амилозы и амилопектина) в биоразложении полимера [90]. Установлено, что эти компоненты образуют с полимером соединения включения и Н-комплексы. В полиэтиленовой пленке именно амилопектин хорошо усваивается микроорганизмами, тогда как кристаллический комплекс амилозы биоустойчив.

Биоразложение полимеров в присутствии крахмала является очень сложным процессом, большую роль в котором играют различные факторы, в том числе реакции окисления [91–93]. Найдено, что введение ускорителей окисления и

предварительное прогревание смеси ПЭ–крахмал ускоряет биоразложение пленки. Продолжительность индукционного периода биоразложения определяют толщина пленки и активность микробиологической среды.

Биоразлагаемость и пленкообразующие свойства сложных полиэфиров повышают добавлением к ним целлюлозы [24, 29, 94]. Материал с хорошими пленкообразующими свойствами получают смешением триацетата целлюлозы с поли-4-гидроксibuтиратом в системе уксусная кислота–диметилсульфат [94]. Пленки, полученные из полиэтиленгликольсукцината и целлюлозы, полностью биоразлагаются в компосте через две недели [24].

В последние годы в качестве биоразлагаемых пленок и других изделий начинают использовать такой полисахарид как хитозан [95, 96]. Эпоксидирование хитозана улучшает его механические свойства [95]. Можно полагать, что развитие исследований в области биоразлагаемых полимеров расширит круг полисахаридов и других природных полимеров, используемых для получения смесей с синтетическими полимерами. В этом аспекте большой интерес представляют хорошо биоразлагаемые природные полимеры – полипептиды.

Для увеличения биоразлагаемости полимеров, обычно сложных полиэфиров, используют их смеси не только с природными, но и с синтетическими полимерами. Функции второго синтетического полимера достаточно разнообразны. Он может непосредственно участвовать в процессе биоразложения, улучшать механические свойства и(или) способствовать удалению продуктов разложения. Последний случай показан на примере смеси поли-3-гидроксibuтирата с ПЭГ [97]. Высокая гидрофильность ПЭГ способствует его удалению водными растворами из пленки, а затем, через образующиеся каналы, происходит вымывание продуктов биоразложения сложного полиэфира. В результате скорость биоразложения такой смеси выше скорости биоразложения поли-3-гидроксibuтирата.

Изучены смеси синтетического атактического поли-3-гидроксibuтирата с разнообразными синтетическими полимерами: поликапролактоном, полибутиленадипинатом, ПВА, изотактическим поли-3-гидроксibuтиратом [28, 98, 99]. Исследование состава, а также морфологии, совместимости, механических и других свойств смесей показало, что указанные характеристики неоднозначно влияют на биоразложение полимеров. Если с увеличением количества полибутиленадипината и ПВА биоразложение смесей ухудшается, то в случае поликапролактона такая зависимость носит сложный характер [98].

Установлено, что совместимость полимеров (поли-3-гидроксibuтирата с поликапролактоном [28] и полигидроксiалканота с полиолефином [100]) улучшается при введении в их смесь блок-сополимера, содержащего блоки указанных полимеров.

В последнее время большой интерес вызывает поли-3-гидроксibuтират, синтезированный микробиологическим путем. Фактически этот полимер можно рассматривать как природный. Получены и исследованы его смеси с синтетическими и микробиологическими полимерами [30, 31, 101–103]. В частности, установлено, что микробиологический поли-3-гидроксibuтират не совмещается с поли-2-капролактоном, полиэтиленадипинатом и микробиологическим сополимером поли-3-гидроксibuтирата с поли-3-гидроксivalериатом, но способность их смесей к биоразложению выше, чем у каждого полимера в отдельности [101]. Для улучшения механических свойств (хрупкости, прочности) микробиологического поли-3-гидроксibuтирата его смешивают с синтетическим поли-3-гидроксibuтиратом [102, 103], блок-сополимером поли-3-гидроксibuтирата с ПЭГ [31], поликапролактоном [30]. Интересно, что у смеси микробиологического поли-3-гидроксibuтирата с поликапролактоном биоразлагаемость выше, чем у исходных полимеров [30]. Этот и другие подобные результаты позволяют сделать вывод о хорошей перспективе использования смесей полимеров для создания биоразлагаемых материалов.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИМЕРОВ

Большинство из известных в настоящее время синтетических полимеров устойчивы к биоразложению. Об этом, в частности, косвенно свидетельствуют результаты многолетнего изучения способности к биоразложению ПЭ, ПС, ПВХ и мочевино-формальдегидной смолы [104, 105]. Было установлено, что даже через 32 года зарытые в почву полистирол и мочевино-формальдегидная смола не подверглись биоразложению и сохранили прозрачность. В случае ПВХ биоразлагается только пластификатор, который находится у поверхности пленки полимера. В некоторой степени биоразлагается ПЭ, в результате поверхность пленки, соприкасающаяся с почвой, теряет прозрачность и становится белой. Исследование механизма этого явления показало, что аэробные бактерии способствуют окислению макромолекул ПЭ, что приводит к появлению в полимере различных функциональных групп: $C=O$, $COOH$, OH , OOH и $C=C$ [104, 105].

Именно высокая устойчивость большинства промышленных синтетических полимеров к биоразложению привела к проблеме создания новых, биоразлагаемых полимерных структур. Развитию этого направления в значительной мере способствовали результаты исследований зависимости биоразлагаемости полимеров от величины их ММ, степени кристалличности; линейной, разветвленной или трехмерной конфигурации макромолекул; типа микроструктуры сополимеров (например, статистической или блочной); различных добавок (пластификаторов, стабилизаторов, наполнителей и т.д.).

В настоящее время наиболее перспективными биоразлагаемыми синтетическими полимерами являются сложные полиэфиры и ПА. На основе этих полимеров удалось получить прочные пленки с разрывным напряжением от 50 до 150 МПа и хорошей способностью к биоразложению. В частности, сложные полиэфиры могут полностью биодеструктурироваться в течение от 2 до 16 недель [19, 24].

На примере многих классов карбо- и гетероцепных полимеров было показано, что с уменьшением ММ макромолекул способность к биоразложению возрастает (см., например, работы [1, 3]). Так, линейные алканы с M до 450, т.е. содержание до 32 атомов углерода и моделирующие низкомолекулярный ПЭ, еще поддерживают рост грибов [79]. На высокомолекулярных алканах грибы уже не растут; на разветвленных алканах грибы растут хуже, чем на линейных. Способность ПЭ с $M = 2.0 \times 10^4$ поддерживать рост грибов, по-видимому, заключается в том, что ММ полимера является средней величиной, и образец полимера с такой ММ содержит низкомолекулярные фракции, которые и поглощаются микроорганизмами [79]. Действительно, фотодеструкция ПЭ и ПП, приводящая к образованию низкомолекулярных фракций, вызывает рост биоразлагаемости полимеров [106, 107].

Уменьшение способности к биоразложению с повышением ММ полимера показано на примере таких гетероцепных полимеров как простые и сложные полиэфиры. Простые полиэфиры – ПЭГ с ММ до 4000 подвергаются биоразложению [108]. Увеличение ММ до 6000 и более лишает эти полимеры способности разрушаться микроорганизмами. Рост ММ сложных полиэфиров (полибутиленадипната и полибутиленсебацината) также заметно уменьшает их биоразрушаемость [16].

Другой характеристикой полимеров, влияющей на способность к биоразложению, является их кристалличность. Установлено, что аморфные полимеры биоразлагаются лучше, чем кристаллические: с увеличением степени кристалличности способность к биоразложению уменьшается [3, 16, 109–111]. Интересно отметить, что кри-

сталлическая структура более высокомолекулярных полимеров (полибутиленсукцинатов) по сравнению с низкомолекулярными биоразрушается хуже [22]. На примере пленочных образцов поликапролактона показано, что на биоразложение полимера влияет как надмолекулярная структура полимера, так и вытяжка пленки [109]. Для поли-3-гидроксibuтирата найдено, что надмолекулярные структуры влияют не только на деструктивные процессы, но и на колонизацию бактерий на поверхности пленки [110].

К сожалению, имеются немногочисленные данные о влиянии конфигурации макромолекул на их способность к биоразложению, что не позволяет с этой точки зрения сопоставить линейные, разветвленные и трехмерные структуры. Можно, однако, предположить, что появление разветвлений в макромолекулах, что как правило уменьшают способность полимеров к кристаллизации, повысит их биоразлагаемость. Наличие сшивок в структуре полимера (поликапролактона) заметно влияет на биоразлагаемость полимера [112].

Переход от гомополимеров к сополимерам, с одной стороны, и изменение микроструктуры сополимера, с другой, является тем фактором, который позволяет направленно регулировать способность макромолекул к биоразложению. Одна из причин этого заключается в возможности, переходя от гомополимера к сополимеру и от блочного или регулярно-чередующегося сополимера к статическому, уменьшить степень кристалличности полимера. Другая, на наш взгляд, более существенная причина, связана с возможностью реализации неограниченного потенциала макромолекулярного дизайна, как с позиции подбора необходимых структур и количества исходных интермономеров и сомономеров, так и в аспекте получения искомой микроструктуры полимера (заданной последовательности чередования элементарных звеньев по цепям). Важно подчеркнуть, что регулирование состава и микроструктуры сополимеров позволяет влиять не только на их биоразлагаемость, но и изменять другие свойства, например, улучшать прочностные характеристики пленок.

Известные из литературы примеры иллюстрируют возможности регулирования состава и микроструктуры сополимеров для получения биоразлагаемых полимеров. Найдено, что биоразлагаемые блок-сополимеры, полученные из лактида и полипропиленгликоля, обладают не только повышенной гибкостью и водопоглощением, но и быстрее гидролизуются [31]. Свойства биоразлагаемых статистических сложных сополиэфиров на основе лактида и валеролактона зависят от состава сополимера: с увеличением количества лактида температура плавления сополимера возрастает;

при содержании лактида 80 и 90% сополимер образует соответственно гибкие или жесткие пленки; скорость гидролиза сополимера заметно выше скорости гидролиза полилактида [34]. Статистические биоразлагаемые ПА на основе адипиновой кислоты, циклоалифатических диаминов и α -аминокислот имеют в зависимости от строения аморфную или полукристаллическую структуру, а количество аминокислоты определяет способность сополимеров к биоразложению [48, 49].

Влияние строения сополимеров на их способность к биоразложению хорошо показана на примере сополимеров 3-гидроксипропирата: сополи-3-гидроксипропирата/3-гидроксипропирата (I), сополи-3-гидроксипропирата/4-гидроксипропирата (II) и микробиологического поли-3-гидроксипропирата (III) [113]. Найдено, что скорость ферментативной эрозии поверхности полимерных пленок уменьшается в следующем ряду сополимеров: II > III > I. Присутствие 4-гидроксипропирата в структуре сополимера ускоряет скорость как гидролитической, так и ферментативной деструкции.

На способность полимеров к биоразложению влияет пространственная микроструктура полимеров. Установлено, что синтетический поли-3-гидроксипропират с промежуточной тактичностью биоразлагается быстрее, чем высокоизотактический полимер того же строения [114].

Анализ литературных данных показывает, что в области синтеза биоразлагаемых сополимеров основной упор пока сделан на варьировании строения мономеров. Большие возможности, связанные с изменением микроструктуры синтезируемых сополимеров, практически не реализованы. Отсутствуют данные и по биоразлагаемым полимерам, содержащим различные чередования "голов" и "хвостов" несимметричного мономера, хотя мономеры подобного типа, например лизин [47], для синтеза полимеров уже были использованы.

Введение различных модифицирующих добавок в полимеры может заметно увеличить или уменьшить их способность к биоразложению. Так, сложнэфирные пластификаторы как правило повышают биоразлагаемость ПВХ. Однако плохая диффузия хорошо биоразлагаемого пластификатора (дибутилфталата) к поверхности полимера приводит в конечном счете к плохой биоразрушимости ПВХ [115].

Добавки, ускоряющие фотохимическое окисление в отличие от светостабилизаторов способствуют биоразложению полимеров, например ПЭ [116]. Введение светочувствительных фурановых циклов в макромолекулы приводит к фотодеструкции полимеров (например, ПС) и тем самым повышает их способность к биоразложению [84].

Соединения металлов могут активно участвовать в разложении гидроперекисей, образующих-

ся при окислении ПЭ, что в конечном счете повышает скорость биоразложения полимера [117].

Таким образом, даже фрагментарный перечень отдельных результатов по исследованию влияния добавок на способность полимеров к биоразложению свидетельствует о больших возможностях такого подхода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные в обзоре данные свидетельствуют о заметном прогрессе в области получения биоразлагаемых полимеров. Среди синтетических полимеров наиболее перспективными являются сложные полиэфиры и ПА. Результаты проведенных исследований позволяют уже сейчас получать полимеры, образующие пленки с высокой биоразлагаемостью. Однако проблема создания биоразлагаемых полимерных упаковочных материалов, в первую очередь пленок, еще далеко не закрыта. В основе оптимального решения этой задачи должен лежать комплексный подход, связанный не только с прочностными характеристиками пленок и скоростью их биоразложения, но и с технологическими, экономическими, экологическими и другими сторонами проблемы. Необходимо иметь в виду, что биоразлагаемые полимеры следует получать из доступных, дешевых исходных соединений по простой технологии; очень перспективным здесь может быть подход, основанный на использовании отходов промышленных полимеров, например ПЭТФ (бутылки от напитков), ПА-6 и ПА-66 и т.д., которые сами плохо биоразлагаются; пленки из биоразлагаемых полимеров необходимо получать на стандартном оборудовании по обычной технологии, применяемой в производстве пленок; продукты биоразложения (метаболизма) не должны быть токсичными и не должны способствовать развитию патогенных микроорганизмов.

Анализ литературных данных позволяет заключить, что при выборе конкретных полимерных структур, которые могли бы быть использованы для получения биоразлагаемых пленок, необходимо исходить из следующих принципов:

- химические связи в полимере должны быть аналогичны химическим связям природных веществ типа белков, липидов, полисахаридов и т.д.; из синтетических полимеров этому требованию отвечают сложные полиэфиры и ПА;

- полимер должен быть гидрофилен и деструктируем под действием внешних факторов, например подвергаться гидролизу;

- продукты гидролиза полимера должны быть подобны природным соединениям [118–123]; так, 6-аминокапроновая кислота, которая образуется при гидролизе полиамидного волокна, может

использоваться микроорганизмами в качестве источника углерода и азота;

- элементный состав полимера должен быть сбалансирован, т.е. соотношение элементов в полимере должно соответствовать их содержанию в клетках микроорганизмов, в частности, соотношение углерода и азота должно быть около 10 : 1;

- полимер не должен содержать элементов, групп или фрагментов, которые при освобождении их в окружающую среду оказывали токсическое воздействие на живые организмы, в том числе микроорганизмы; нежелательно, если полимер содержит циклические, а тем более полициклические или гетероциклические фрагменты;

- желательно, чтобы образующиеся при биодеструкции продукты, не вступали в химические реакции с органическим веществом почвы, в первую очередь с гумусом.

Перечисленным требованиям в значительной мере отвечают сополимеры сложных полиэфиров (полиамидоэфиры, полиэфируретаны) и смеси сложных полиэфиров с азотсодержащими полимерами. Очевидно, что подбор соответствующих мономеров или гомополимеров, их количества и последовательности сочетания в макромолекулах (выбор микроструктуры), ускоряющих добавок, а также метода синтеза полимера является актуальной химической задачей. Кроме того, для комплексного решения проблемы создания биоразлагаемых полимеров в этой работе наряду с химиками должны участвовать микробиологи, которые могли бы использовать современные методы биологического контроля и определять токсичность продуктов разложения полимера.

Действительно, биоразложение полимера является сложным процессом, на скорость и завершенность которого влияют не только строение и свойства полимера и полимерного материала, но и окружающие условия. Из окружающих условий первостепенное влияние оказывают влажность, температура, pH среда, свет, а также такой комплексный фактор как контакт с почвой и тип почвы. В свою очередь тип почвы – это и комплекс соответствующих факторов и соответствующее сообщество микроорганизмов.

Для контроля за деструкцией полимера необходимо использовать разнообразные физико-химические методы, в том числе микробиологические.

1. Определение дыхательной активности почвы с внесенным полимером. Это наиболее простой и надежный способ контроля за биоразложением полимера. Увеличение дыхательной активности почвы и величина прироста такой активности дает информацию о доступности полимера почвенному микробному сообществу.

2. Световая и электронная (сканирующая) микроскопия образцов полимера, извлеченных из почвы. Микроскопия образцов полимера на разных стадиях его биоразложения позволяет в динамике определить состояние субстрата (полимера), микробное сообщество, колонизирующее полимер, и способ взаимодействия микробного сообщества с полимером.

3. Определение изменения ММ и полидисперсности полимера, а также массы, прочностных, термических и других свойств пленок.

При совместном использовании этих методов в модельных экспериментах можно определить влияние различных факторов (от строения полимера до условий внешней среды) на скорость биодеструкции полимера; определить влияние продуктов биоразложения на окружающую среду (почву и воду); проследить за состоянием полимера и микробного сообщества [119].

Кроме перечисленных способов контроля за биодеструкцией полимера в предварительных лабораторных экспериментах можно исследовать действие чистых ферментов микробного происхождения на соответствующий образец полимера.

В микробиологических экспериментах по биоразложению полимера большое внимание следует уделять определению токсичности продуктов деструкции на микроорганизмы. Действительно, при разложении полимера могут образовываться и накапливаться токсические вещества. В связи с этим представляется необходимым проведение экспериментов по определению влияния продуктов разложения полимера на рост и активность тест-организмов (микроорганизмов и растений). Данная проблема может быть решена при исследовании влияния вытяжек из накопительных жидких культур с разлагающимся полимером на тест-микроорганизмы и растения. Методически это осуществляется путем определения зон задержки роста тест-объектов микроорганизмов и роста и развития растений. При необходимости следует провести эксперименты по выявлению, определению количества и действию на биоту летучих токсических веществ.

Кроме перечисленного объема работ необходимо провести определение минимального таксономического состава микробного сообщества, развивающегося в присутствии полимера с целью выявления доминантных групп и выявления возможного накопления нежелательных для природной среды таксономических групп микроорганизмов [124].

Упомянутые выше методы контроля за скоростью и завершенностью биоразложения полимера предполагают его аэробную деструкцию. Однако при "захоронении" полимера (преднамеренном или случайном) он может попасть в анаэробные условия. Следовательно, необходимо проведение

испытания образцов полимера и в анаэробных условиях.

В заключении краткого анализа микробиологических проблем, которые нужно учитывать при получении и испытании биоразлагаемых полимеров, следует обратить внимание на то, что в отличие от растений и животных для микроорганизмов не существует понятия и явления "стимуляторов" роста. Микроорганизмы, попавшие в оптимальные для них окружающие условия, размножаются с максимальной скоростью. Для микроорганизмов известны другие причины ускорения их роста. Среди микроорганизмов различают прототрофы и ауксотрофы. Первые – это те, которые растут на довольно простой синтетической (минеральной) среде с каким-либо источником углерода и энергии и не требуют для своего развития дополнительных веществ – факторов роста в виде витаминов, аминокислот и т.п. Вторые – ауксотрофы, напротив, для своего развития помимо минерального питания и источника углерода требуют дополнительные вещества. Для одних ауксотрофов требуются, например, витамины, для других – аминокислоты, для третьих – нуклеотиды, а для четвертых – возможно, все эти вещества одновременно. При синтезе биоразлагаемого полимера следует ориентироваться на прототрофы.

Для микроорганизмов также известно явление лимитирования и ингибирования роста. Лимитирующими факторами часто являются питательные вещества и физико-химические факторы внешней среды. Ингибирование наблюдается в том случае, когда какое-то вещество (ингибитор) в оптимальных для роста микроорганизма условиях оказывает угнетающее действие на его рост и развитие.

Таким образом, представленные в настоящем обзоре данные свидетельствуют о том, что задача получения биоразлагаемых полимеров с заданным комплексом свойств очень сложна, но тем не менее решаема. Успех в этой области может дать только комплексный подход, совместные усилия химиков и микробиологов.

Выражаю искреннюю благодарность А.М. Семенову (Институт микробиологии РАН) за ценные советы при обсуждении микробиологических проблем биоразложения полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kuster E. // J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp. 1979. № 35. P. 395.
2. Sheldrick G.T., Vogl O. // Polym. Eng. Sci. 1976. V. 16. № 2. P. 65.
3. Васнев В.А. // Поликонденсационные процессы и полимеры. Нальчик, 1983. С. 3.

4. Pospisic J., Brodilova J. // Plasty a Kaučuk. 1984. V. 21. № 2. P. 46.
5. Фусако К. // Хакко Когаку Кайси. 1989. V. 67. № 5. P. 641.
6. Ropper H., Koch H. // Starch. 1990. V. 42. № 4. P. 123.
7. Mayer J.M., Kaplan D.L. // Biodegrad. Polym. Packag. / Ed. by Ching C., Kaplan D.L., Edwin L. Lancaster: Technomic, 1993. P. 223.
8. Fukada E. // Kobunshi. 1994. V. 43. № 3. P. 214.
9. Shi C., Hu H. // Trans. Mater. Res. Soc. Jpn. A. 1994. V. 18. P. 431.
10. Гумаргалиева К.З., Заиков Г.Е., Мусеев Ю.В. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 10. С. 905.
11. Dittrich M., Smetanova V., Melichar L. Pat. 277545 Chesh. 1991.
12. Ajioka M., Higuchi C., Yamaguchi T. Pat. 07018063 Jpn. 1993.
13. Ajioka M., Higuchi C., Yamaguchi T. Pat. 07018062 Jpn. 1993.
14. Higuchi C., Ajioka M., Yamaguchi T. Pat. 07126356 Jpn. 1993.
15. Diamond M.J., Freedman B., Garibaldi J.A. // Int. Biodeterioration Bull. 1975. V. 11. № 4. P. 127.
16. Fields R.A., Rodrigues F. // Proc. 3d Int. Biodeg. Symposium. Kingston, 1975. P. 775.
17. Bitritto M.M., Bell J.P., Brenckle G.M., Huang S.J., Knox J.R. // J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp. 1979. № 35. P. 405.
18. DiBenedetto L.J., Cameron J.A., Huang S.J. // Polym. Sci. Technol. (Plenum). 1988. V. 38. P. 61.
19. Miura M., Watanabe H., Fujimori T., Isahaya S. Pat. 07053693 Jpn. 1993.
20. Miura M., Watanabe H., Fujimori T., Isahaya S. Pat. 07053695 Jpn. 1993.
21. Takyama E., Hatano Y. Pat. 07053700 Jpn. 1993.
22. Hong D.K., Yang K. // J. Appl. Polym. Sci. 1995. V. 56. № 11. P. 1381.
23. Takahashi I., Koumoto K., Matsuda A., Masuda T. // Stud. Polym. Sci. 1994. V. 12. P. 596.
24. Kameoka T., Kashima T., Ajioka M., Yamaguchi A., Suzuki K. Eur. pat. 654492. 1994.
25. Nieuwenhuis J., Mol A.C. Eur. pat. 314245. 1988.
26. Sterzel H.-J., Ruetter H., Dauns H., Matties H.G., Minges R. Pat. 2277324 UK. 1994.
27. McLain S.J., Drysdale N.E. Int. pat. 9105001. 1990.
28. Kumagai Y., Doi Y. Pat. 05320323 Jpn. 1992.
29. Hubbs J.C., Harrison M.N., Gedon S.C., Buchanan C.M., Gardner R.M., Hoffman D.C., White A.W. Int. pat. 9400505. 1993.

30. Abe H., Doi Y., Kumagai Y. // *Macromolecules*. 1994. V. 27. № 21. P. 6012.
31. Kamagai Y., Doi Y. // *J. Environ. Polym. Degrad.* 1993. V. 1. № 2. P. 81; Matsuzaki H., Kimura Y., Kitao T., Yamane H. Pat. 01108226 Jpn. 1987.
32. Spinu M. Pat. 5225521 USA. 1991.
33. Edlinski Z., Bero M. Pat. 159690 Poland. 1989.
34. Nakayama A., Kawasaki N., Arvanitoyannis I., Iyoda J., Yamamoto N. // *Polymer*. 1995. V. 36. № 6. P. 1295.
35. Ebato H. Pat. 07082353 Jpn. 1993.
36. Ford T.M. Pat. 5399666 USA. 1994.
37. Ito H., Nanba T., Yukitake M., Kobayashi H. Pat. 07053696 Jpn. 1993.
38. Kitamura T., Ajioka M., Shinoba K. Pat. 06298921 Jpn. 1993.
39. Eck H., Fleischmann G., Peterson H., Wierer K. Pat. 4325338 Ger. 1993.
40. Westlake R.P. // *Kautsch. und Gummi. Kunstst.* 1987. B. 40. № 3. S. 203.
41. *Plast. South Afr.* 1991. V. 20. № 8. P. 16, 18.
42. Doi Y. // *Konbatekku*. 1989. № 6. P. 16.
43. Doi Y., Segava A., Kunioka M. // *Polym. Commun.* 1989. V. 30. № 6. P. 169.
44. Bailei W.J., Okamoto Y., Kuo W.-C., Narita T. // *Proc. 3d Int. Biodeg. Symposium. Kingston, 1975*. P. 765.
45. Bichon D. Eur. pat. 130935. 1984.
46. Gonsalves K.E., Chen X., Wong T.K. // *J. Mater. Chem.* 1991. V. 1. № 4. P. 643.
47. Ban Y., Rikukava M., Sanui K., Ogata N. // *Kobunshi Ronbunshu*. 1993. V. 50. № 10. P. 793.
48. Arvanitoyannis I., Nikolaou E., Yamamoto N. // *Polymer*. 1994. V. 35. № 21. P. 4678.
49. Arvanitoyannis I., Nikolaou E., Yamamoto N. // *Macromol. Chem. Phys.* 1995. V. 196. № 4. P. 1129.
50. Arvanitoyannis I., Psomiadou E., Yamamoto N., Nikolaou E., John M.V. // *Polymer*. 1995. V. 36. № 15. P. 2957.
51. Huang S.J., Bell J.P., Knox J.R. // *Proc. 3d Int. Biodeg. Symposium. Kingston, 1975*. P. 731.
52. Huang S.J., Pavlisko J., Hong E. // *Polym. Prepr. Amer. Chem. Soc.* 1978. V. 19. № 2. P. 57.
53. Timmermann R., Dujardin R., Koch R. Pat. 4327024 Ger. 1993.
54. Сухорукова С.А., Шагалова Г.Т., Навротская Р.П., Танчук Ю.В., Корниенко А.А. // *Синтез и физ.-химия полимеров*. 1976. Т. 18. С. 24.
55. Domb A.J., Langer R.S. Int. pat. 8901006. 1988.
56. Doi Y., Takyama E. Pat. 05148352 Jpn. 1991.
57. Grigat T., Dujardin R., Timmermann R., Rast H.G. Eur. pat. 561224. 1993.
58. Takyama E., Fujimaki T., Hatano Y. Pat. 05271375 Jpn. 1992.
59. Yamaguchi A., Hori Y., Imai T., Suzuki M., Akutagawa S. Eur. pat. 552896. 1993.
60. Takiyama E., Niikura I., Seki S., Fujimaki T. Eur. pat. 565235. 1993.
61. Iwaya Y., Ikeda T. Pat. 06145283 Jpn. 1992.
62. Takyama E., Hatano Y. Pat. 07109341 Jpn. 1993.
63. Takyama E., Fujimaki T., Hatano Y. Pat. 05279445 Jpn. 1992.
64. Seppala J., Selin J.F., Su T. Eur. pat. 593271. 1993.
65. Takyama E., Hatano Y. Pat. 071183359 Jpn. 1993.
66. Masar B., Cefelin P. Pat. 217739 Czech. 1981.
67. Ito H., Nanba T., Kobayashi H. Pat. 07090071 Jpn. 1993.
68. Ito H., Nanba T., Kobayashi H. Pat. 07090072 Jpn. 1993.
69. Ito H., Nanba T., Kobayashi H. Pat. 07102054 Jpn. 1993.
70. Iwaya Y., Ikeda T. Pat. 06145313 Jpn. 1992.
71. Iwaya Y., Ikeda T. Pat. 06220172 Jpn. 1993.
72. Iwaya Y., Nishinohara M. Pat. 06322091 Jpn. 1993.
73. Tokiwa Y., Kasai M., Mikai K., Iwaya Y. Pat. 07157553 Jpn. 1993.
74. Ebato H. Pat. 07082369 Jpn. 1993.
75. Tokiwa Y., Nakamichi K., Tamura T. Pat. 07010988 Jpn. 1993.
76. Tokiwa Y., Kasai M., Iwaya Y., Nakamichi K., Tamura T. Pat. 07157557 Jpn. 1993.
77. Hasegawa R., Kurashige S., Fukunaga K. Pat. 04153215 Jpn. 1990.
78. Schwab F.C. Pat. 5321088 USA. 1992.
79. Potts J.E., Chendinning R.A., Ackart W.B., Niegish W.D. // *Polym. Sci. and Technol.* 1973. V. 3. № 1. P. 61.
80. Colin G., Cooney J.D., Wiles D.M. // *Int. Biodeterioration Bull.* 1976. V. 12. № 3. P. 67.
81. Kumagai Y., Kurachi K. Pat. 05001142 Jpn. 1991.
82. Guillet J.E. // *Polym. Sci. and Technol.* 1973. V. 3. № 1. P. 1.
83. Spencer L.R., Heskins M., Quillet J.E. // *Proc. 3d Int. Biodeg. Symposium. Kingston, 1975*. P. 753.
84. Dais V.A. Pat. 5164420 USA. 1990.
85. Takyama E., Hatano Y. Pat. 07090043 Jpn. 1993.
86. Kakyama E., Hatano Y. Pat. 07133333 Jpn. 1993.

87. Soedergaard A., Selin J.-F., Niemi M., Johanson C.-J., Meinander K. *Int. pat.* 9518169. 1994.
88. Griffin G.J.L., Mivetchi H. // *Proc. 3d Int. Biodeg. Symposium. Kingston, 1975. P. 807.*
89. Otake Y., Kobayashi T., Gomi Y., Ito S., Hyakutake K., Kenichiro Y. *Nippon Gomu Kyakaishi.* 1991. V. 64. № 11. P. 688.
90. Shogren R.L., Thompson R.A., Felker F.C., Harry-O'Kuru R.E., Gordon S.H., Green R.V., Gould J.M. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1992. V. 44. № 11. P. 1971.
91. Pometto A.L., Johnson K.E., Kin M. // *J. Environ. Polym. Degrad.* 1993. V. 1. № 3. P. 213.
92. Albertsson A.C., Barenstedt C., Karlsson S. // *J. Environ. Polym. Degrad.* 1993. V. 1. № 4. P. 241.
93. Albertsson A.C., Barenstedt C., Karlsson S. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1994. V. 51. № 6. P. 1097.
94. Yalpani M. *Pat.* 5191016 USA. 1990.
95. Kaplan D.L., Mayer J., Lombardi S., Wiley B., Arcidiacono S. // *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc.* 1989. V. 30. № 1. P. 509.
96. Nishiyama M. // *Gosei Jushi.* 1993. V. 39. № 5. P. 19.
97. Kumagai Y., Doi Y. // *Polym. Degrad. Stab.* 1991. V. 35. № 1. P. 87.
98. Kumagai Y., Doi Y. // *Polym. Degrad. Stab.* 1992. V. 36. № 3. P. 241.
99. Kumagai Y., Doi Y. // *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1992. V. 13. № 3. P. 179.
100. Buckmann A.J.P., Ballard D.G.H. *Int. pat.* 9317064. 1993.
101. Kumagai Y., Doi Y. // *Polym. Degrad. Stab.* 1992. V. 37. № 3. P. 253.
102. Pearce R., Jesudason J., Orts W., Marchessault R.H., Bloemberg S. // *Polymer.* 1992. V. 33. № 21. P. 4647.
103. Kamagai Y., Doi Y. // *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn. A.* 1994. V. 18. P. 471.
104. Ohtake Y., Kobayashi T., Itoh S., Yamamoto Y., Yabuki M., Asabe H., Ono K. // *Nippon Gomu Kyokaishi.* 1993. V. 66. № 4. P. 266.
105. Ohtake Y., Kobayashi T., Itoh S., Asabe H., Yabuki H., Ono K. // *Nippon Gomu Kyokaishi.* 1994. V. 67. № 6. P. 448.
106. Stranger-Johannessen M. // *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.* 1979. V. 35. P. 418.
107. Cornell J.H., Kaplan A.M., Roger M.R. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1984. V. 29. № 8. P. 2581.
108. Cox D.R., Conway R.A. // *Proc. 3d Int. Biodeg. Symposium. Kingston, 1975. P. 835.*
109. Jarrett P., Cook W.J., Bell J.P., Huang S.J., Cameron J.A. // *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc.* 1981. V. 22. № 2. P. 351.
110. Nishida H., Tokiwa Y. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1992. V. 46. № 8. 1467.
111. Raghavan D., Torma A.E. // *Polym. Eng. Sci.* 1992. V. 32. № 6. P. 438.
112. Jarrett P., Huang S.J., Bell J.P., Cameron J.A., Benedikt C. // *Org. Coat. Appl. Polym. Sci. Proc.* 1982. V. 47. P. 45.
113. Doi Y., Kanesava Y., Kunioka M., Saito T. // *Macromolecules.* 1990. V. 23. № 1. P. 26.
114. Marchessault R.H., Monasterios C.J., Jesudason J.J., Ramsay B., Saracovan I., Ramsay J., Saito T. // *Polym. Degrad. Stab.* 1994. V. 45. № 2. P. 187.
115. Osman J.L., Klausmeir R.E., Jamison E.I. // *Biodeterioration of Materials. London: Appl. Sci. Publ.* 1972. V. 2. P. 66.
116. Nikvist N. // *Degradability Polym. Plast.* 1973. V. 18. P. 13.
117. Ohtake Y., Kobayashi T., Iton S., Asabe H., Yabuki M., Ono K. // *Nippon Gomu Kyokaishi.* 1993. V. 66. № 7. P. 504.
118. Уткин И.Б., Якимов М.М., Козляк Е.И., Рогожин И.С. Деструкция токсичных органических соединений микроорганизмами. *Итоги науки и техники. Серия биологич. химия. М.: ВИНТИ,* 1991. Т. 43. С. 3.
119. Репечкене Ю.П. // Тез. докл. конф. "Микробиологические методы защиты окружающей среды". Пушкино, 1988. С. 52.
120. Самсонова А.С., Слизень З.М. // Тез. докл. конф. "Микробиологические методы защиты окружающей среды". Пушкино, 1988. С. 54.
121. Подорван Н.И., Удод В.М., Мануляк И.И. // Тез. докл. конф. "Микробиологические методы защиты окружающей среды". Пушкино, 1988. С. 111.
122. Штаркман Н.Б., Лауринавичус К.С., Акименко В.К. // Тез. докл. "Микробиологические методы защиты окружающей среды". Пушкино, 1988. С. 126.
123. Наумов Р.П. // Тез. докл. конф. "Микробиологические методы защиты окружающей среды". Пушкино, 1988. С. 42.
124. Ермилова И.А., Пехташева Е.Л., Ермилова Е.В. // Тез. докл. конф. "Микробиологические методы защиты окружающей среды". Пушкино, 1988. С. 27.

Biodegradable Polymers

V. A. Vasnev

*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia*

Abstract—The published data on biodegradable polymers used as film packing materials are summarized. Different methods for the preparation of biodegradable polymers and materials from monomers, oligomers, and chain extenders by chemical transformation of macromolecules and mixing of polymers are described. Biodegradability of polymers is considered as a function of chemical structure, molecular mass, and supermolecular structure of polymers, and some other factors. Different approaches to the preparation of biodegradable polymers are examined taking into account the necessity of joint solution of chemical and microbiological problems.