

# *Химическая технология: что нового?*

Лекция 13.

Новые источники сырья. Биопластики.

Вадим К. Хлесткин, к.х.н.

Новосибирский государственный  
университет

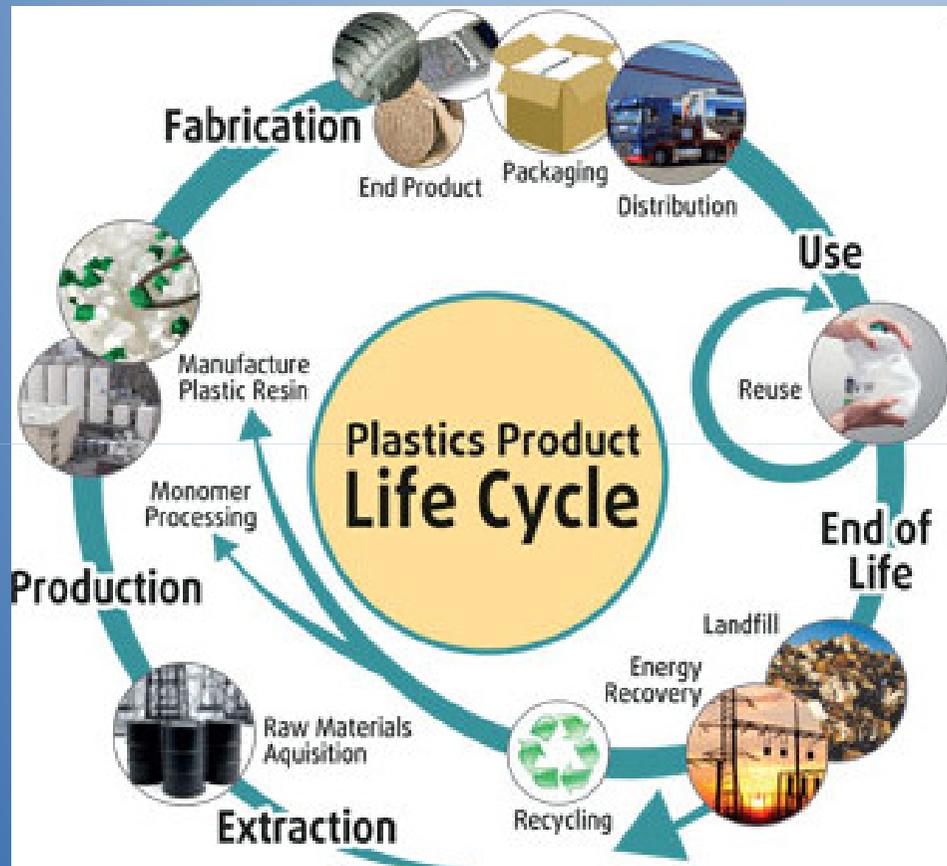
# Примеры альтернативных технологий

Новые среды	Новые физические реакционные условия	Реакции на границе раздела фаз	Новые подходы к работе с сырьем
Ионные жидкости	Микрореакторы	Твердость – твердость	Биомасса, отходы, атмосферный CO <sub>2</sub>
Жидкие полимеры	Микроволны	Пар – твердость (включая CO <sub>2</sub> )	Биосинтетические превращения
Водные системы	Электрохимия	Твердость – жидкость	Биополимеры
Сверхкритический CO <sub>2</sub>	Радиочастотное облучение	Ковалентно привязанные тонкие жидкие пленки	Биомиметические синтетические материалы
Без растворителя	Ультразвук	Эмульсии	Биофармацевтика
	Плазма	Суспензии	
	Радиация		
	Электро-магн индукция		
	Фотохимия		
	Солнечная энергия		
	Самосборка		
	Селективный катализ		

# Биопластик

- Биополимер (из природных объектов, но не биоразлагаемый)
  - Полиглицерин, полиуретаны, полимеризованные ненасыщенные масла
- Биоразлагаемый (из углеводородного сырья, но разлагается в природной среде)
  - Поликапролактон, полигликолевая кислота
- Из природных объектов + биоразлагаемый
  - Компостируемый (PLA)
  - Разлагающийся в природной среде (тп крахмал)

## Биополимеры vs. Синтетические полимеры



“+”

- Технология производства и переработки отработана

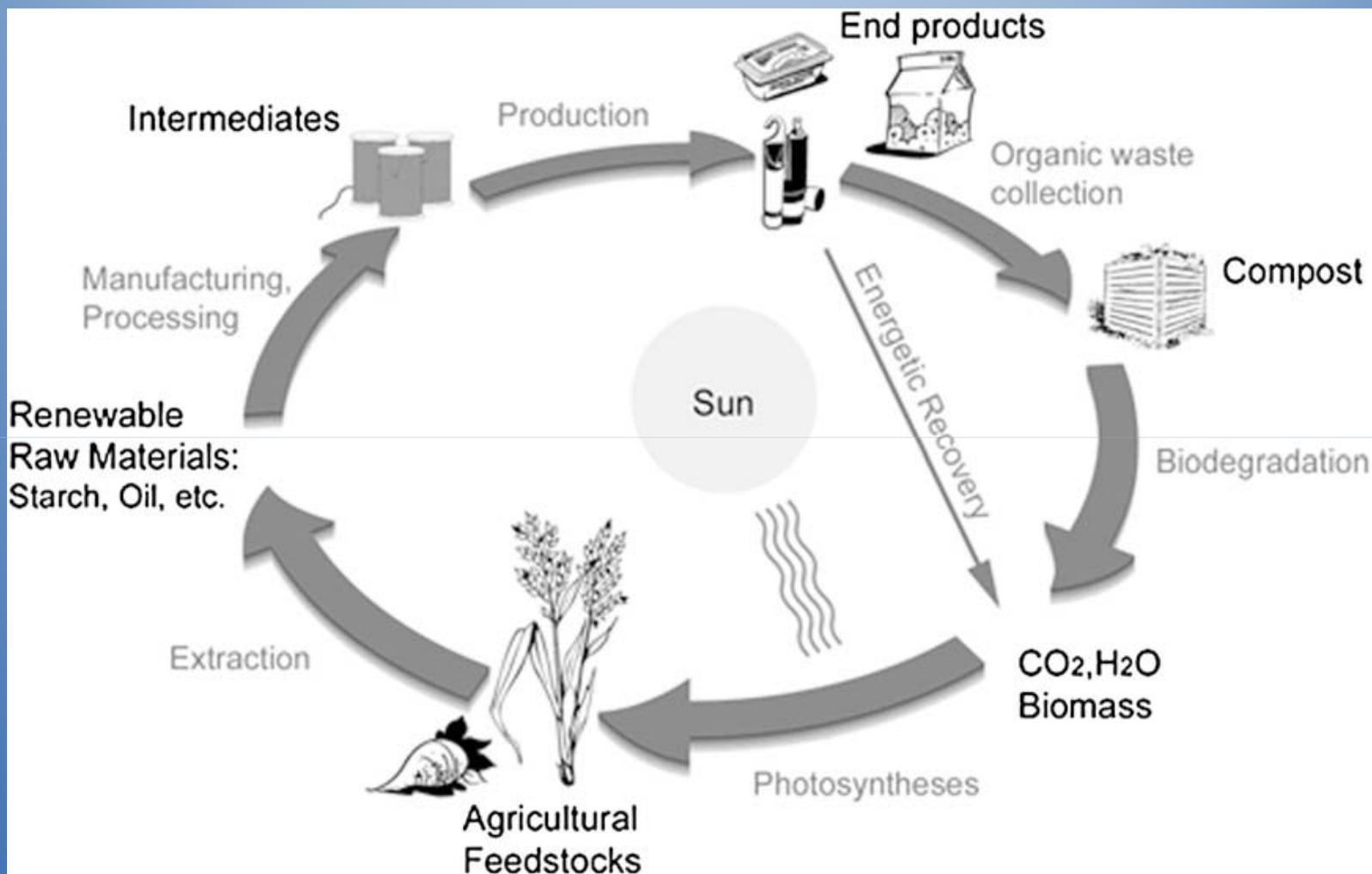
“-”

Ограниченность и невозобновляемость сырья для производства полимеров

«грязные» производства

Отходы, которые разрушаются в природе ~  $10^5$  лет

# Биополимеры vs. Синтетические полимеры



# Различные виды биodeградируемых полимеров

## Биоразлагаемые полимеры

<i>Агроресурсы</i>		<i>Бактериального происхождения</i>	<i>Продукты биотехнологического производства</i>	<i>Из сырья нефтепромышленности</i>
<i>Полисахариды</i>	<i>Белки, жиры</i>	Полигидроксибутират-валерат (PHBV)	Полилактид Полимолочная кислота (PLA)	Поликапролактон PCL
<i>Крахмалы: Картофельный, кукурузный, пшеничный...</i>	<i>Животные: Желатин Казеин</i>		Полигликолевая кислота (PGA)	Алифатические и ароматические полиэфиры PBT, PET
<i>Целлюлоза</i>	<i>Растительные Соевый изолят</i>			Полиамиды poly-(ester-amide)
<i>Другие: Пектин, хитозан...</i>				

# Зачем нужен биопластик?

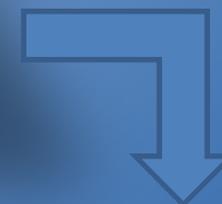
- имидж (экологичность и инновации)
- уменьшение зависимости от газа (наличие технологий)
- поддержка высококвалифицированных рабочих кадров



Улучшение качества жизни

*саморазлагающиеся*

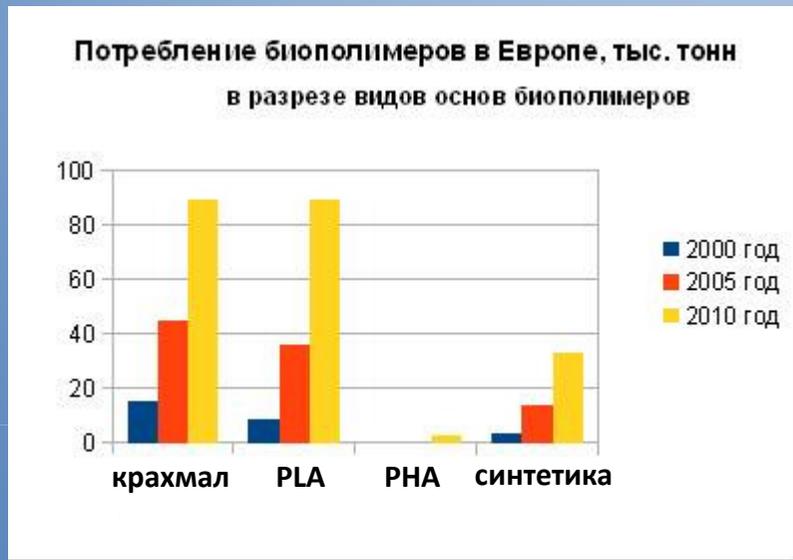
- пластиковые пакеты
- одноразовая посуда
- упаковка



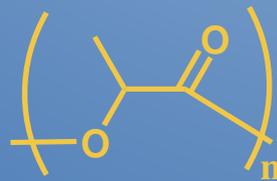
# Зачем биопластик бизнесу

- ✓ Меньшее административное давление (штрафы, разрешения, лицензии)
- ✓ Диверсификация по сырью
- ✓ Доступ к статусным рынкам (обслуживание международных событий)
- ✓ Доступ к дополнительным ресурсам для инновационных компаний
- ✓ Экологичность продукции и производства
- ✓ Доступ к новым рынкам (вещества для биомедицины)
- ✓ Вход в рынок до прихода конкурентов

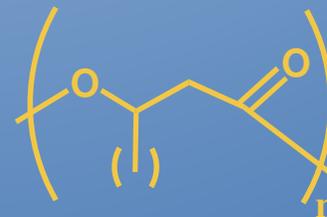
# Биопластик в мире



Мировой рынок (2010 г.)



PLA



PHA

# Оценка российского рынка биопластиков

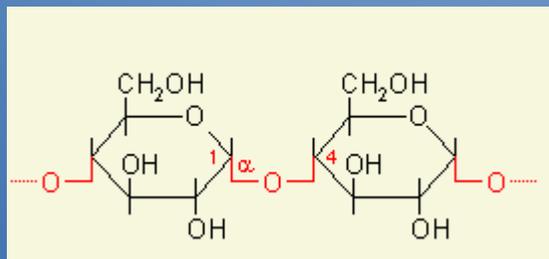
- Российский рынок – в стадии формирования.
- По нашим оценкам, по 10 крупным городам объем рынка не менее 1 млрд. руб. (только пластиковые пакеты).
- *Пакеты, упаковка, одноразовая посуда*

## Биополимеры на основе крахмала

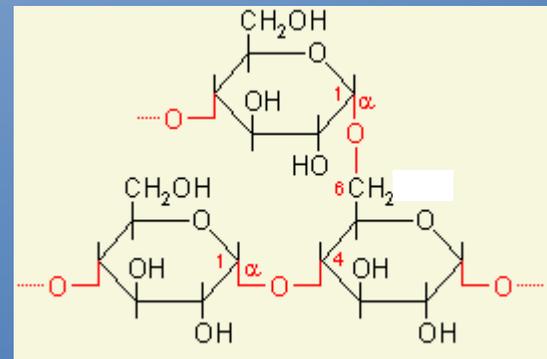
- Крахмал – природный полисахарид, получаемый из растительного сырья (пшеница, картофель, бобовые культуры, рис...)



- Состоит из молекул глюкозы, соединенных гликозидной связью
- Два типа молекул:
  - 1-4 гликозидная связь, линейные молекулы - амилоза
  - 1-6 и 1-4 гликозидная связь, разветвленные молекулы - амилопектин

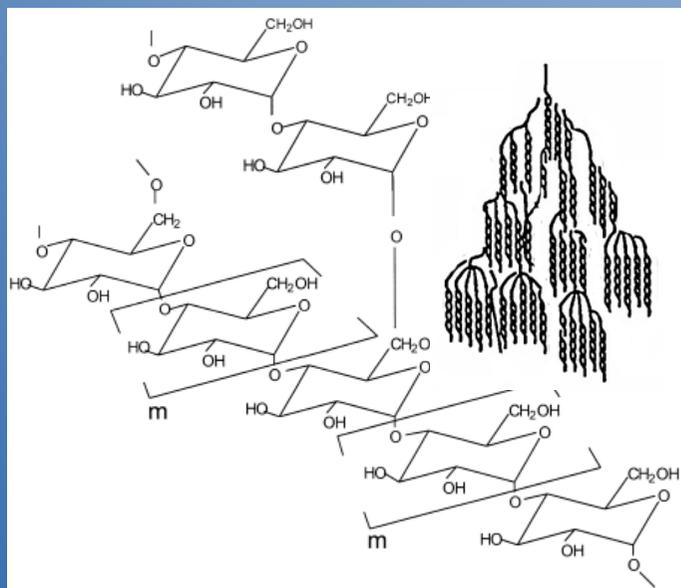
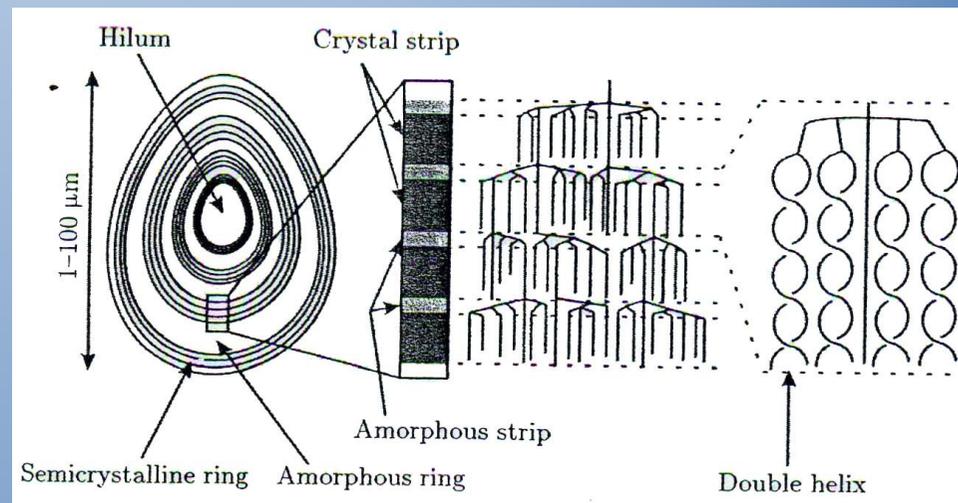
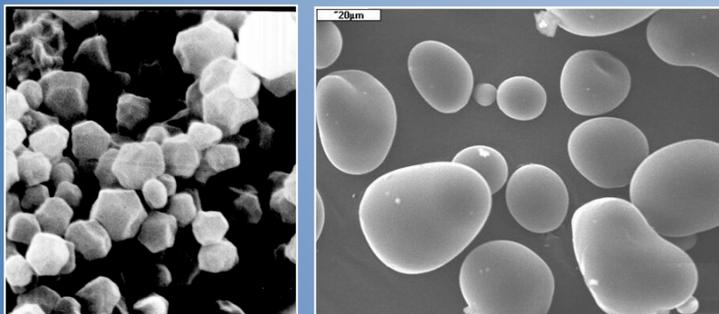


Амилоза



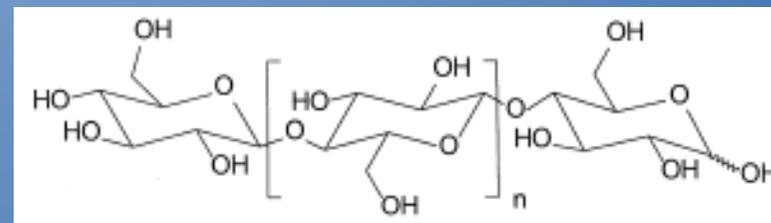
Амилопектин

# Биополимеры на основе крахмала - структура



23.07.2013

Амилопектин



Амилоза (~ 20-30 %)

# Биополимеры на основе крахмала - переработка

Нативный крахмал  $\rightarrow T_m$  (220-240 °C)  $>$   $T_d$  (220 °C)

Термопластичный крахмал

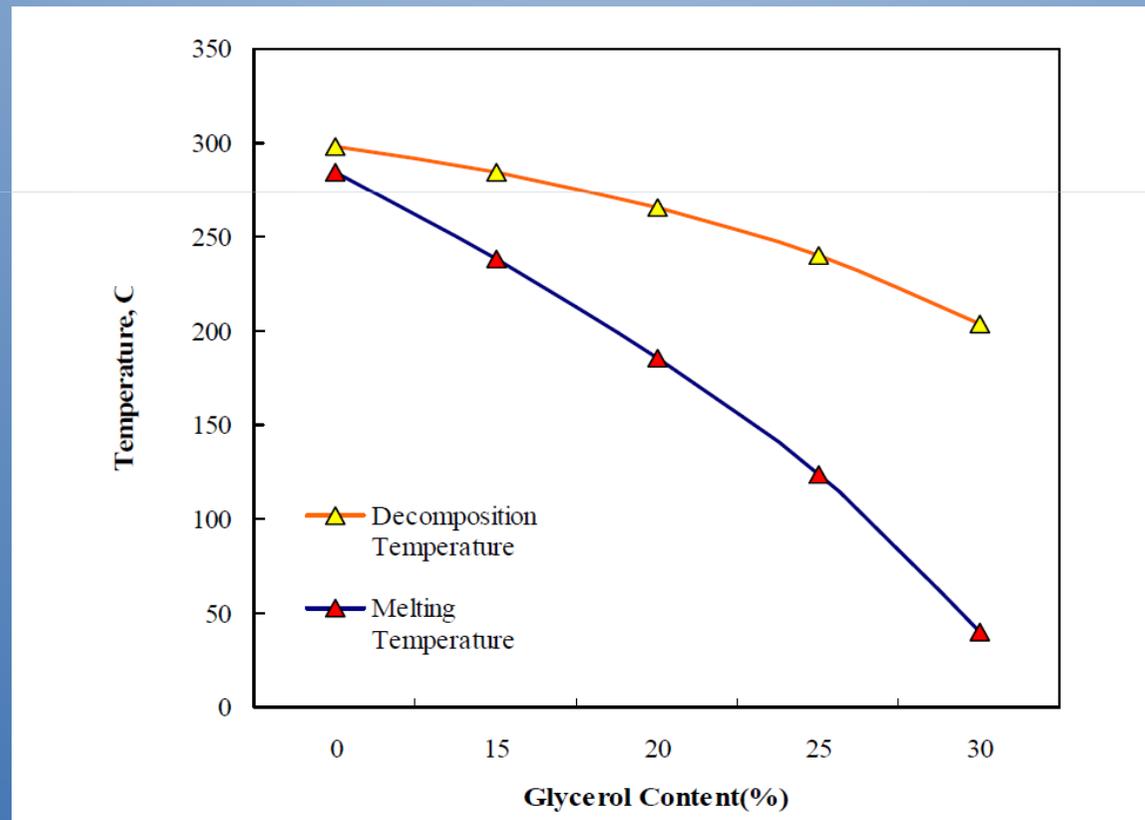
Нативный крахмал



Пластификатор

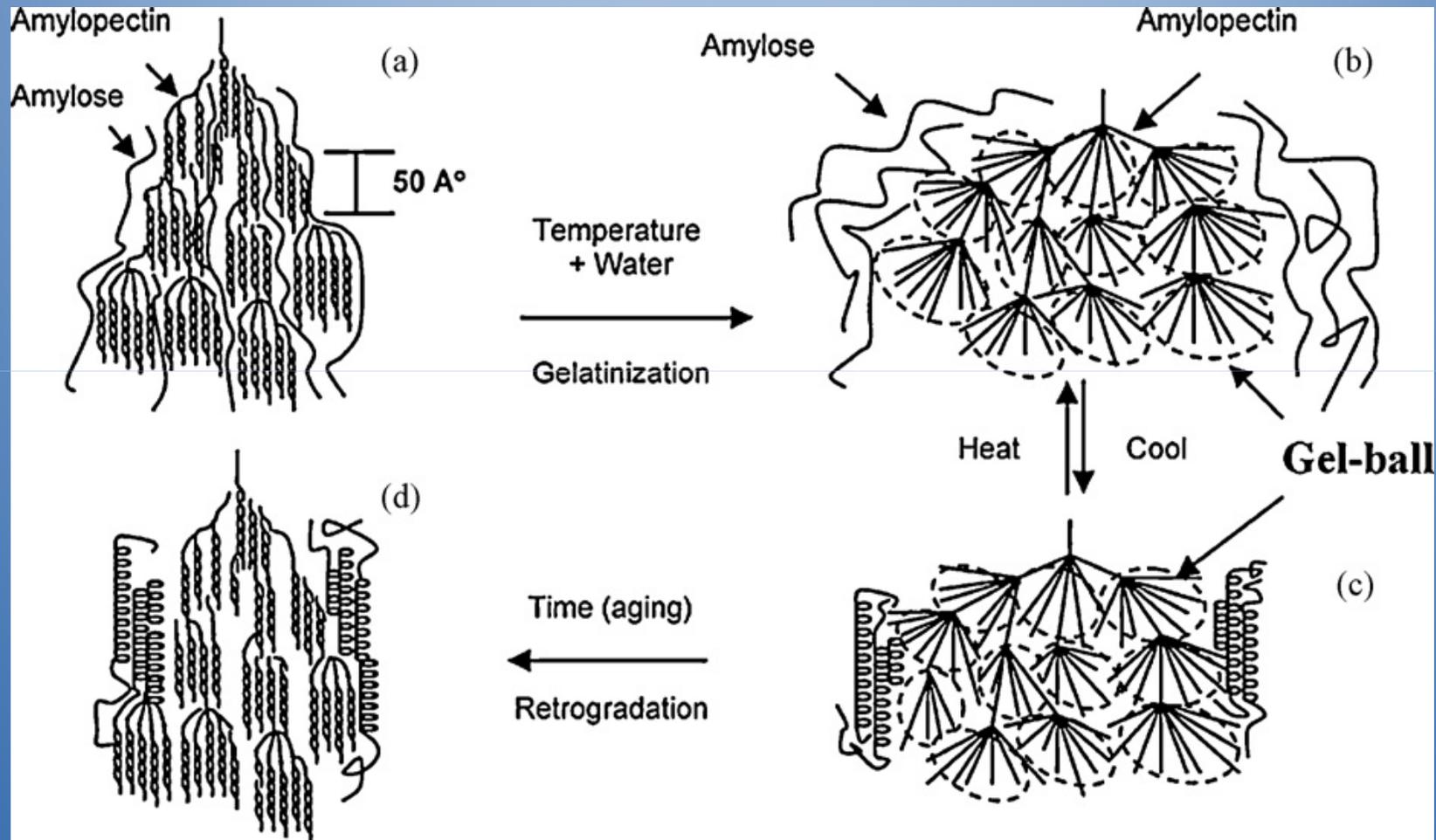


Термомеханическая обработка



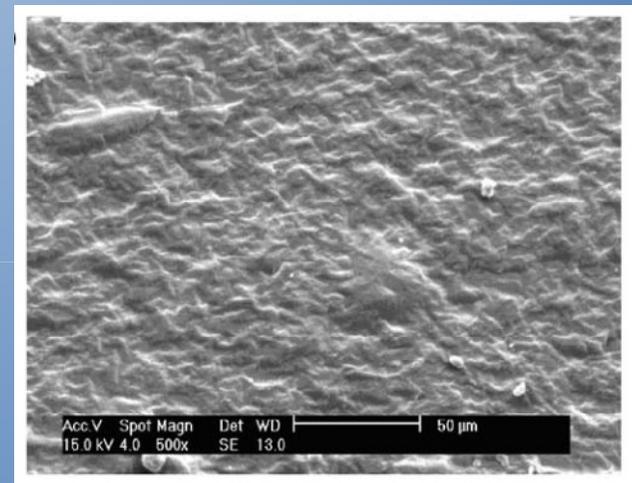
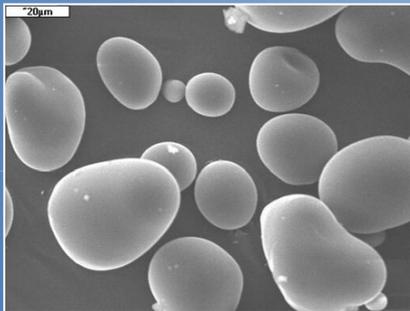
# Пластификация

Изменение структуры крахмального зерна при нагревании в присутствии пластификаторов



## Традиционные подходы к приготовлению термопластичного крахмала

- Разрушение кристаллической структуры крахмала с помощью термомеханических воздействий.
- Пластификатор
  - снижения температуры плавления
  - замедления рекристаллизации
- Сополимер
  - пластификация
  - улучшение физических свойств



# Биодеградируемые полимеры

- Упаковочные материалы
- Упаковочные наполнители
- Одноразовая посуда
- Сельскохозяйственная продукция



Plantic in Australia makes its own compound for thermoformed candy trays.



Teknor Apex. Injection molded products, like the pails shown here, are another application anticipated for Terraloy thermoplastic starch-based compounds.



23.07.2013

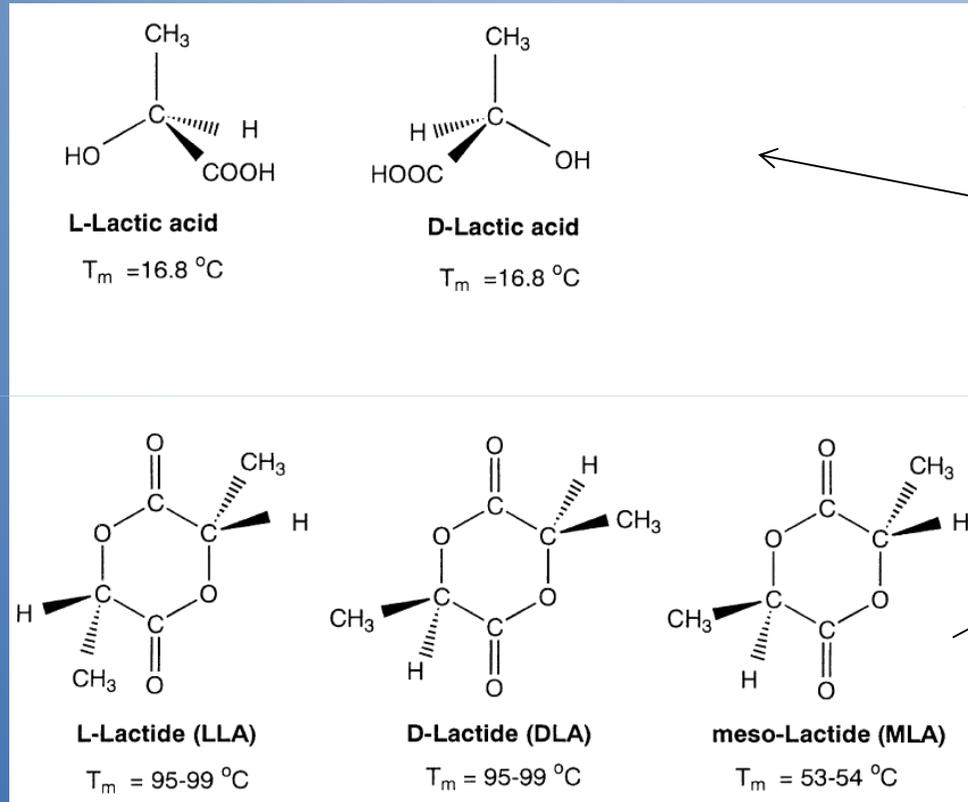


Biopolymer flexible film is also growing in applications like compost bags of Mater-Bi starch-based polymer.

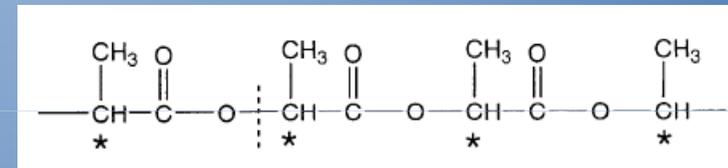


Starch-based foam which 100% biodegraded by microorganisms in soil

# Полимолочная кислота



Наличие воды приводит к обратной реакции деполимеризации



В безводных условиях, катализ кислотами Льюиса

От присутствия в полимере примеси D-изомера зависит кристалличность полимолочной кислоты, и, следовательно, свойства материала

# Основной производитель



NatureWorks, USA  
>300 тыс. тонн в год  
Цена ~ 4-5 долл. за кг

# Продукция из PLA

APPAREL



BOTTLES



CARDS



DURABLE GOODS



FILMS



FOLDED CARTONS



FOOD PACKAGING



HOME TEXTILES



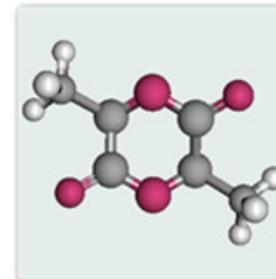
NONWOVENS



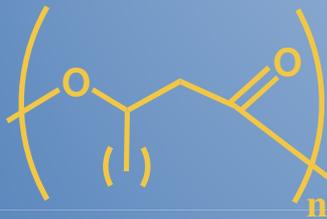
SERVICEWARE



LACTIDES



# Полигидроксиалканоаты



РНА

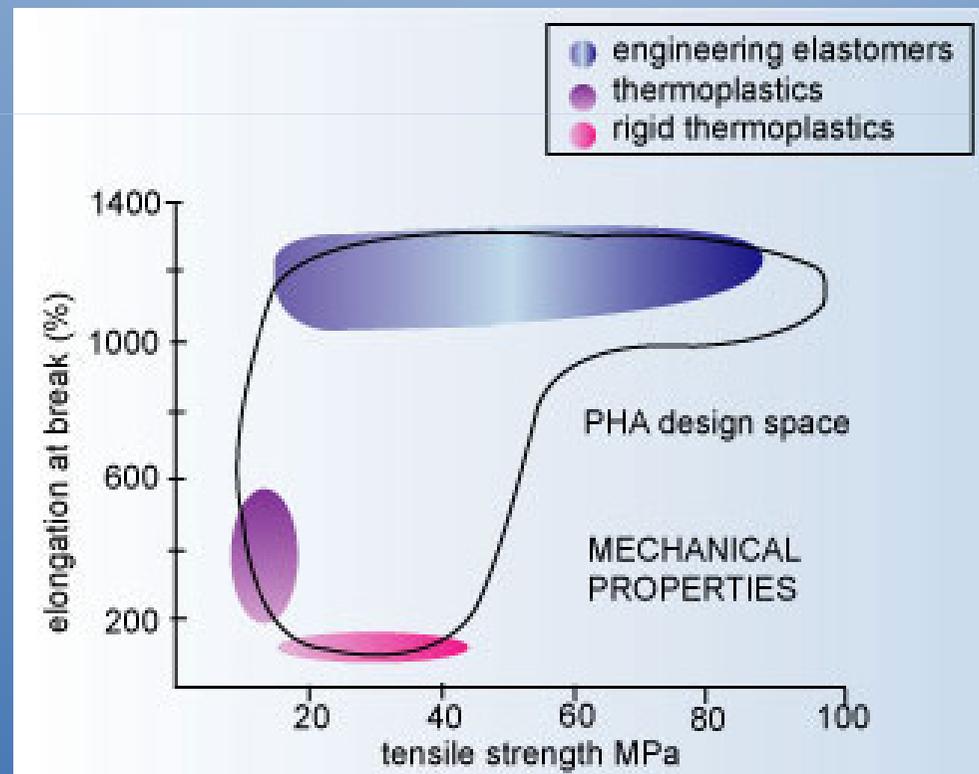
Полигидроксивалерат  
Полигидроксибутират  
И их смеси и сополимеры

- Вырабатывается бактерией *Ralstonia eutropha B5786*
- Далее требуется выделение (экстракция) полимера из культуры

«Биопластотан» - торговая марка,  
зарегистрированная Институтом биофизики СО РАН,  
г. Красноярск, для применения в биологии и  
медицине

# Свойства РНА

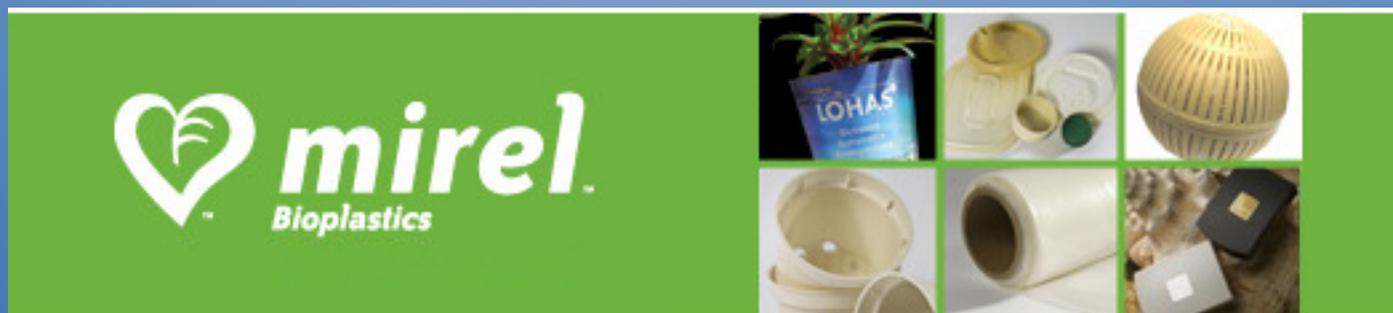
- Молекулярные массы одной линии продуктов из РНА (Metabolix) - от тыс. до млн.
- Удлинение при разрыве в диапазоне от 5% до более 1000%
- Способность к увлажнению и пригодность к нанесению печати охватывает диапазон от РЕТ до полипропилена.



# Основной производитель



Metabolix, USA  
Цена ~7 долл за кг



# Переработка полимеров

- Структура полимеров и ее влияние на переработку
- Методы переработки: экструзия, литье пленки из раствора

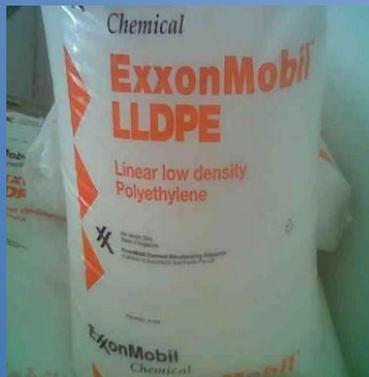
## Трудности переработки биополимеров

- Наличие сложной супрамолекулярной нативной структуры – тенденция к рекристаллизации и последующей потере механических свойств пленки
- Дegrаdация в процессе переработки
- Частичная или полная растворимость в воде – ограниченность применения продукции из биополимеров

# Переработка полимеров



- Blown Film
- Extrusion Blow Moulding
- Extrusion Profiles & Sheet
- Injection Blow Moulding
- Injection Moulding
- Injection Stretch Blow Moulding
- Insert Moulding
- Machining of Plastics
- Rotational Moulding
- Structural Foam
- Thermoforming
- Vacuum Forming
- Casting

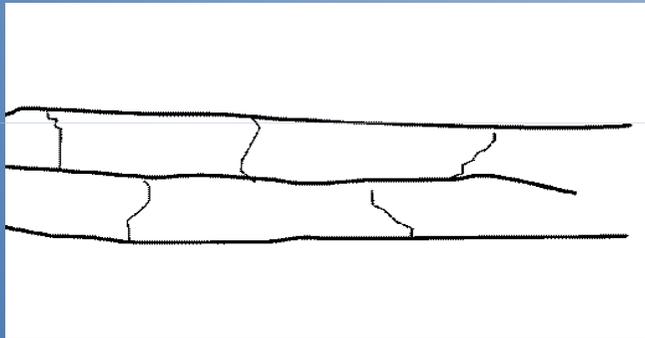


# Термопластичные и терморезактивные полимеры

Два класса полимерных материалов

## Терморезактивные

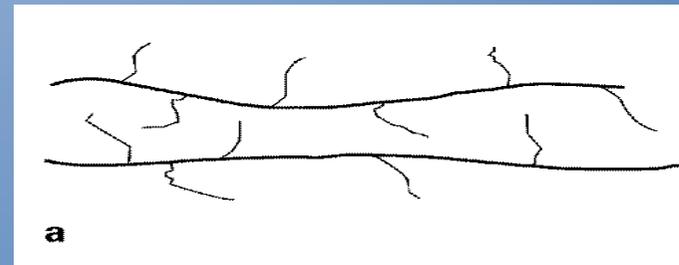
- Cross-links
- Rigid, three-dimensional structure
- Permanently harden when heated



- Polyester &, vinyl esters
- Epoxy
- Phenolic
- Polyurethanes

## Термопластичные

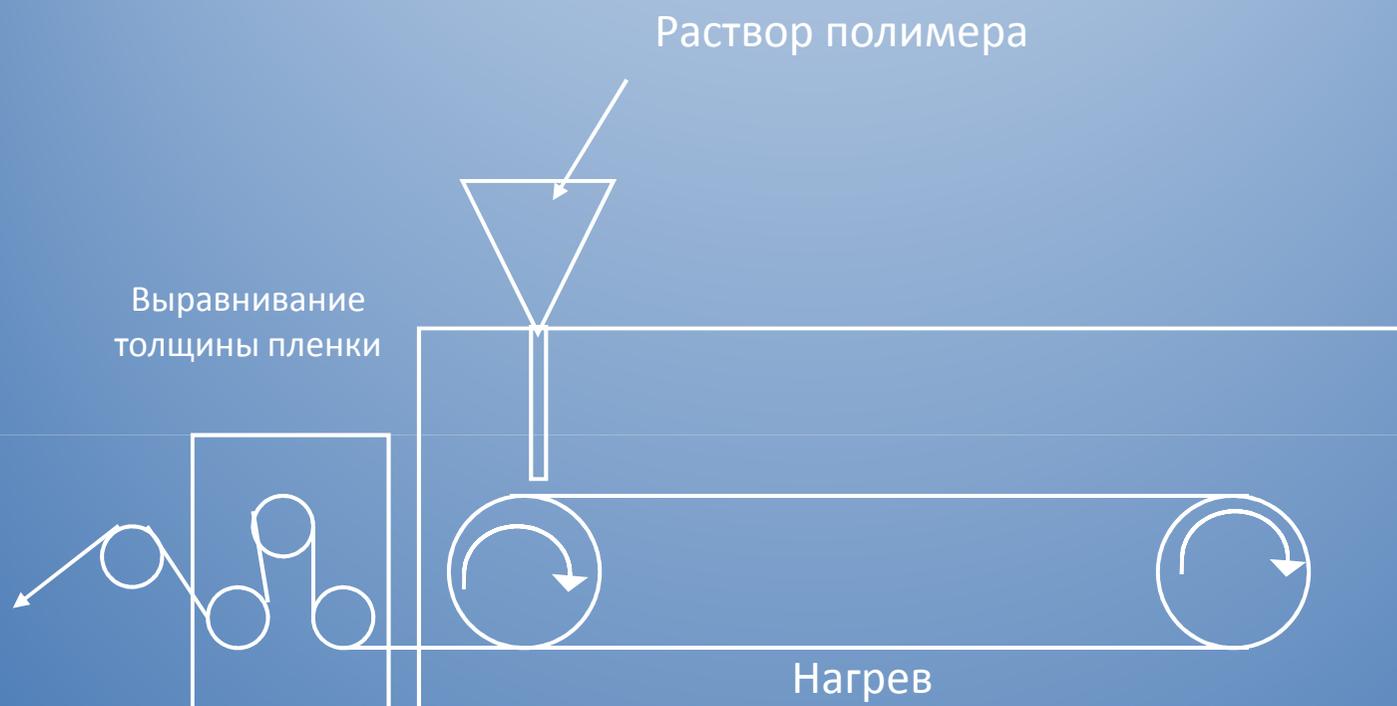
- Molecules are linear in structure
- Weak secondary bonds
- Intermolecular bonds can be temporarily broken & flow into new positions



- polyethylene (PE)
- polypropylene (PP)
- polystyrene (PS)
- polyvinyl chloride (PVC)
- polymethylmethacrylate (PMMA or acrylic)
- acrylonitrile butadiene styrene (ABS)

# Переработка термопластичных полимеров

## Литье пленки из раствора

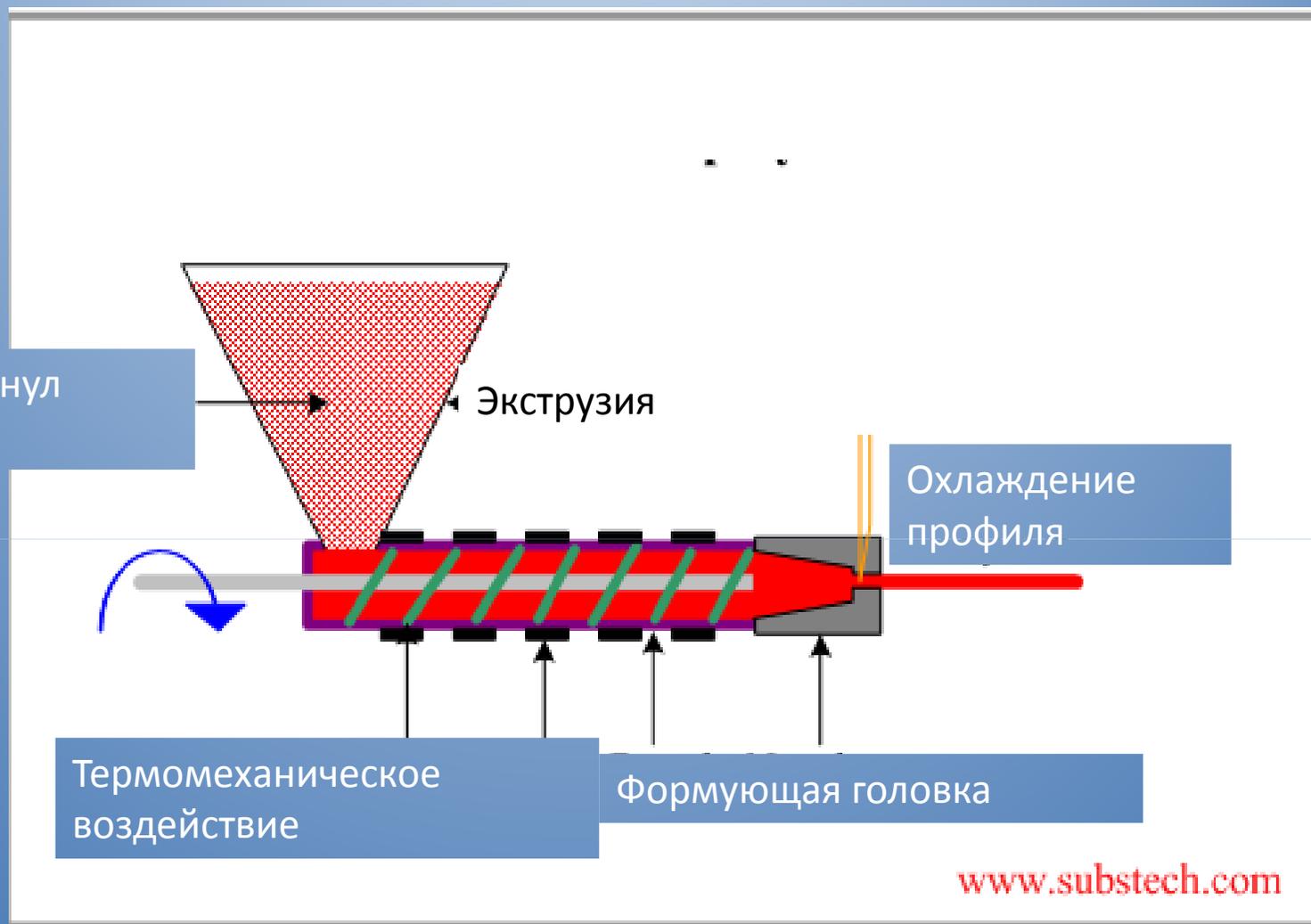


- ✓ Наиболее простой метод получения пленки
- Необходимо использование большого объема растворителей

# Переработка термопластичных полимеров

## Экструзия

Загрузка гранул полимера



✓ Самый распространенный метод переработки полимеров с получением профиля, пленки и тд

23.07.2013 ✓ **ВАЖНО:** температура плавления полимера должна быть ниже температуры его разложения