



СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
SIBERIAN FEDERAL UNIVERSITY



ИБФ СО РАН

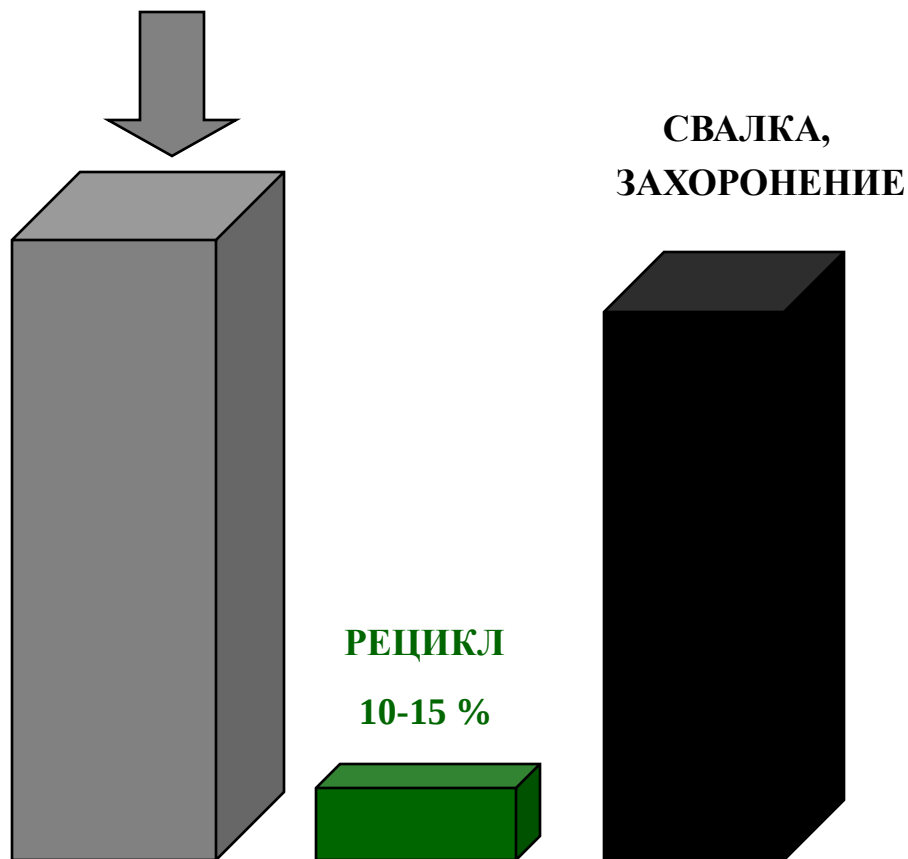
# РАЗРУШАЕМЫЕ БИОПЛАСТИКИ В КАЧЕСТВЕ АНАЛОГА НЕРАЗРУШАЕМЫМ ПОЛИОЛЕФИНАМ



**“Either humanity will  
reduce its wastes or  
the wastes will reduce  
human population on  
Earth!”**

**John Button**

# **ВЫПУСК СИНТЕТИЧЕСКИХ ПЛАСТИКОВ ДОСТИГ 300 МЛН ТОНН/ГОД; ИХ НАКОПЛЕНИЕ В БИОСФЕРЕ СТАНОВИТСЯ ГЛОБАЛЬНОЙ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ПРОБЛЕМОЙ**



# **Синтетические термопластические полимеры**

- **1. Полиолефины (полиэтилен и полипропилен)**
- **2. Полистирол**
- **3. Поливинилхлорид**
- **4. Полиэтилентерефталат**
- **5. Найлон**
- **6. Поликарбонат**
- **7. Поливинилацетат**

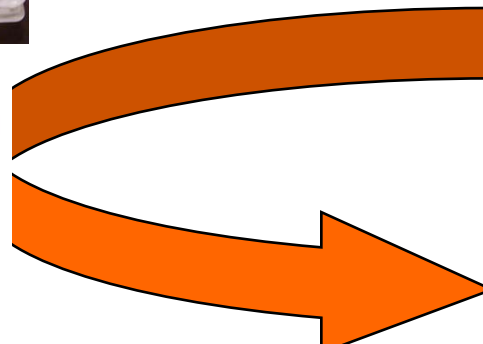
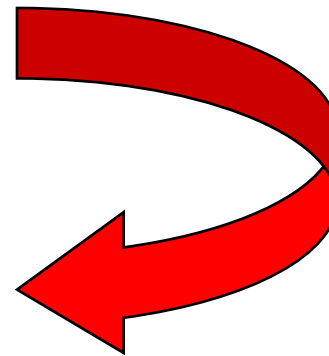
# Полиолефины – основной упаковочный материал

**50 % пластиков**

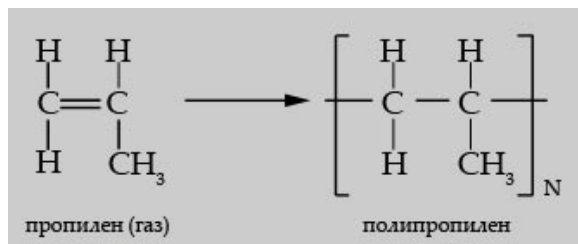
**упаковка и тара**

**40 %**

**упаковка  
пищи и  
напитков**



# Динамика потребление полипропилена на душу населения



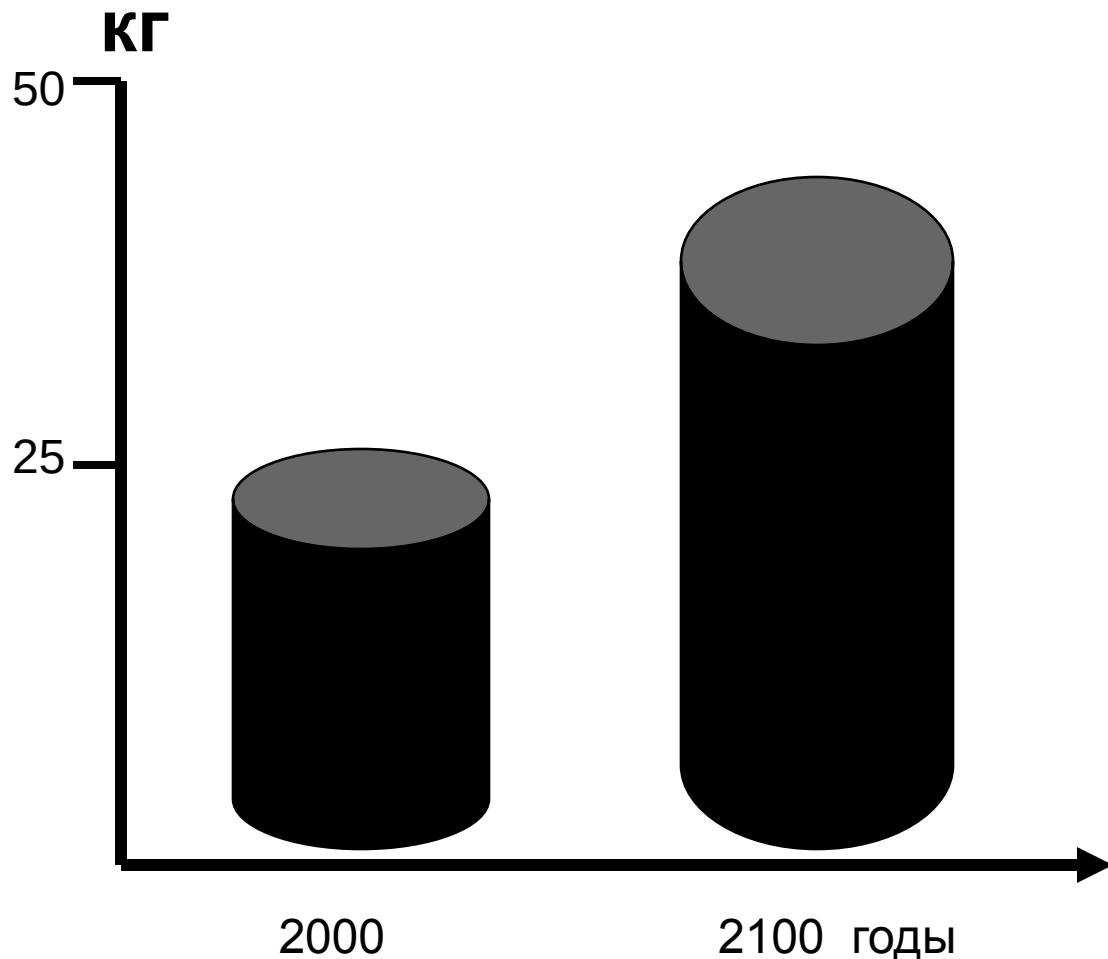
**Свойства полипропилена:**

**ММ = (60-300)\*10<sup>3</sup>; показатель текучести расплава (2300С/2,16кг, г/10 мин) 0,2-55; температура стеклования (температура размягчения) от -10 до -20 град.С; температура плавления 160-176 град. С;**

**термическая деструкция начинается при 30 град.С;**

**Химические свойства:**

**устойчив в воде (вплоть до 130<sup>0</sup>С); устойчив к кислотам и щелочам**





**Горный курорт Багио (Филиппины) - мусорный «тайфун»,  
пробил ограждение свалки и разнес его по улицам  
города; унес жизни 26 человек, 1000 остались без крова**

<http://www.livejournal.ru/travel/themes/id/3161>









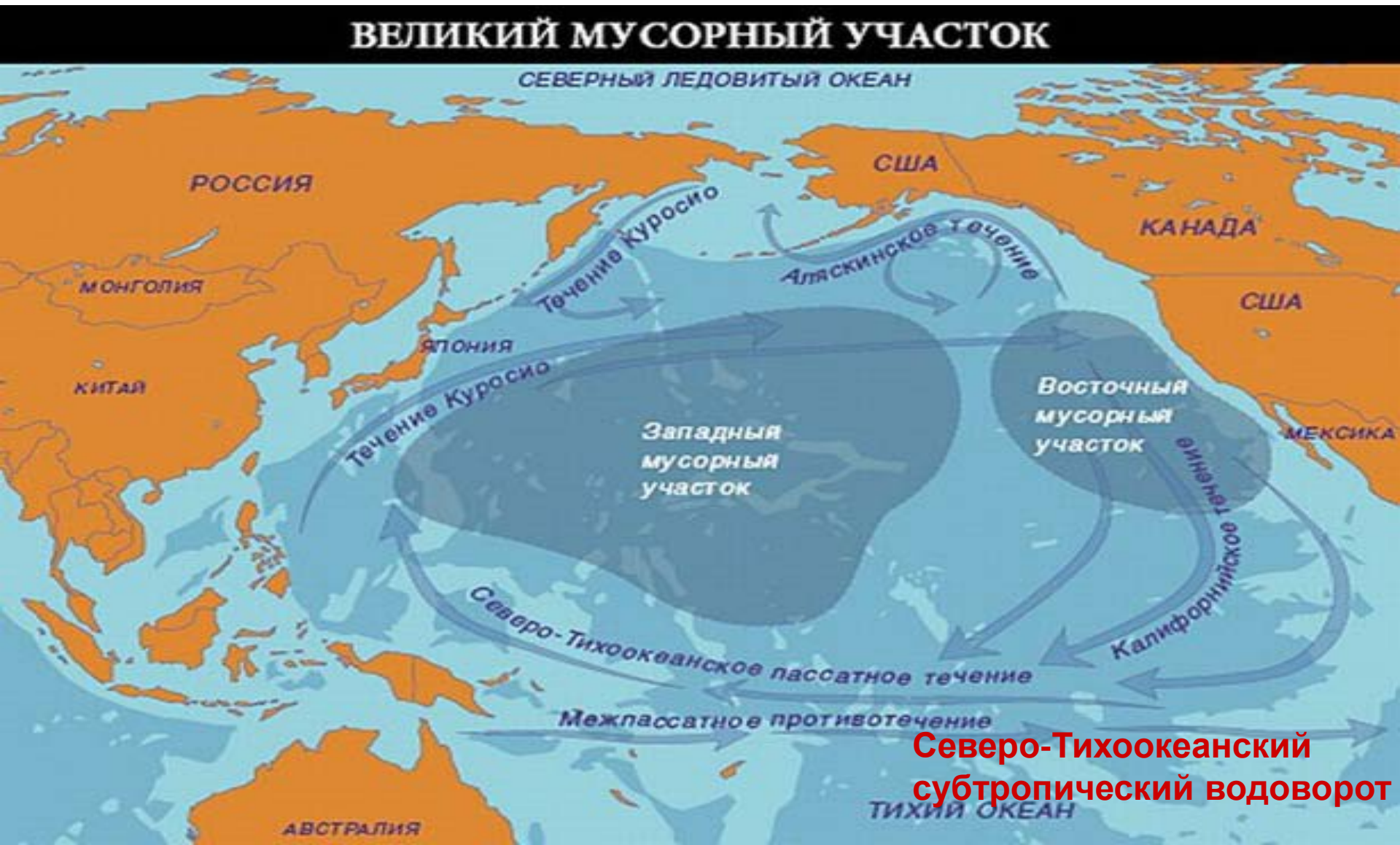
# ПЛАСТИКОВЫЕ «ОСТРОВА» В МИРОВОМ ОКЕАНЕ

<http://felbert.livejournal.com/1618508.html>



"Великий тихоокеанский мусорный остров" (Great Pacific Garbage Patch),

"Восточный мусорный остров" Тихоокеанский мусороворот" (Pacific Trash Vortex)

















<http://felbert.livejournal.com/1618508.html>



[http://www.obretenie.info/events/earth/musorniy\\_ostrov.htm](http://www.obretenie.info/events/earth/musorniy_ostrov.htm)





**Первый искусственный остров из пластиковых бутылок был построен в 1998 году на Карибском побережье Мексики**



Было собрано в мешки 25 000 бутылок;  
размеры острова - 20 x 16 метров ;  
второй остров вместил 100 000 бутылок

<http://vse-sam.ru/9638-ostrov-iz-butylok.html>

**В Голландии обсуждается «проект» сбора мусора и создание в океане островов для строительства городов**





В Риме в рамках проекта, направленного на сохранение пляжей Европы, построен отель из мусора «Corona Save The Beach Hotel», собранного с пляжей

<http://bigpicture.ru/?p=287563>



**billion news**  
Всё о вселенной

# ПУТИ ЛИКВИДАЦИИ ПЛАСТИКОВЫХ ОТХОДОВ:

**ЗАХОРОНЕНИЕ И  
СКЛАДИРОВАНИЕ**



**80%**

**СЖИГАНИЕ,  
ПИРОЛИЗ**



**5%**



**РЕЦИКЛ**



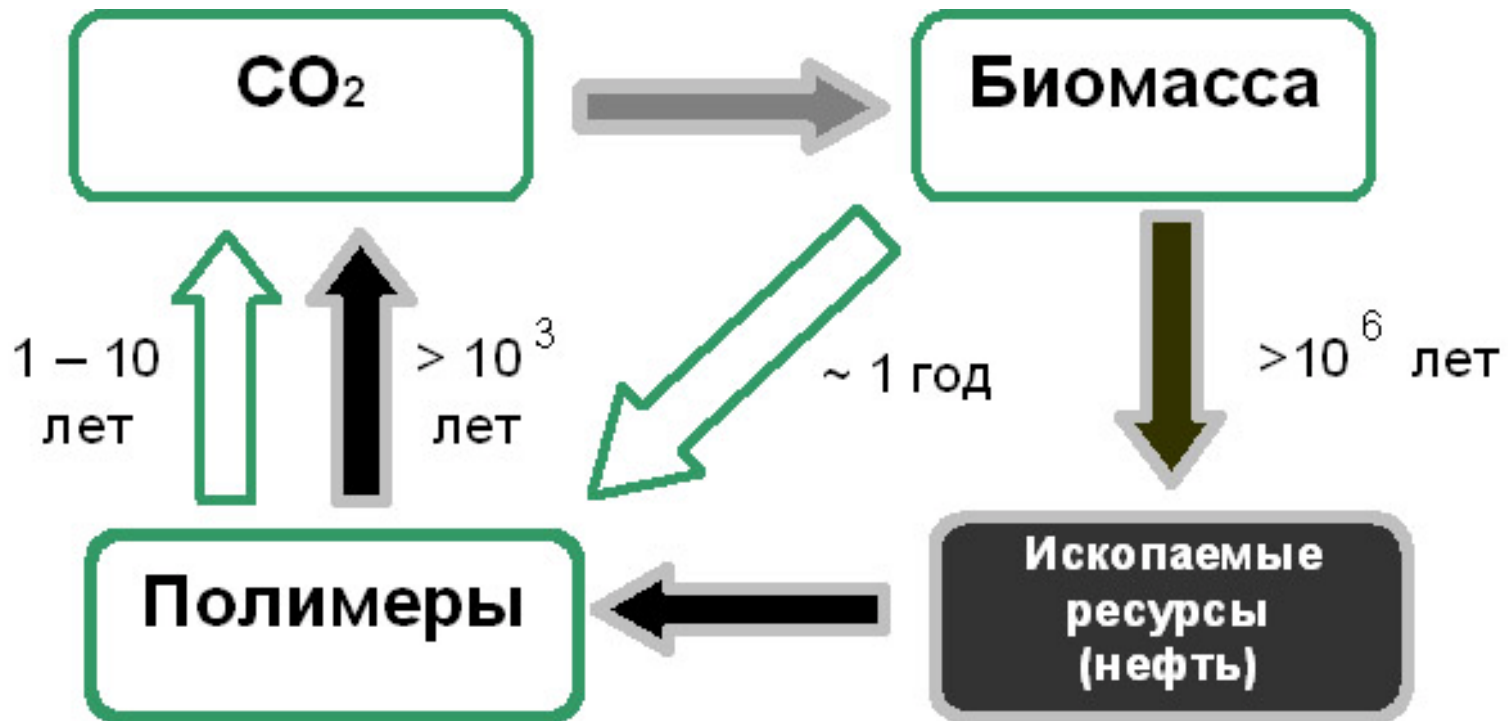
**15%**



# Динамика мировых цен по полиолефины 2000-2012 гг.

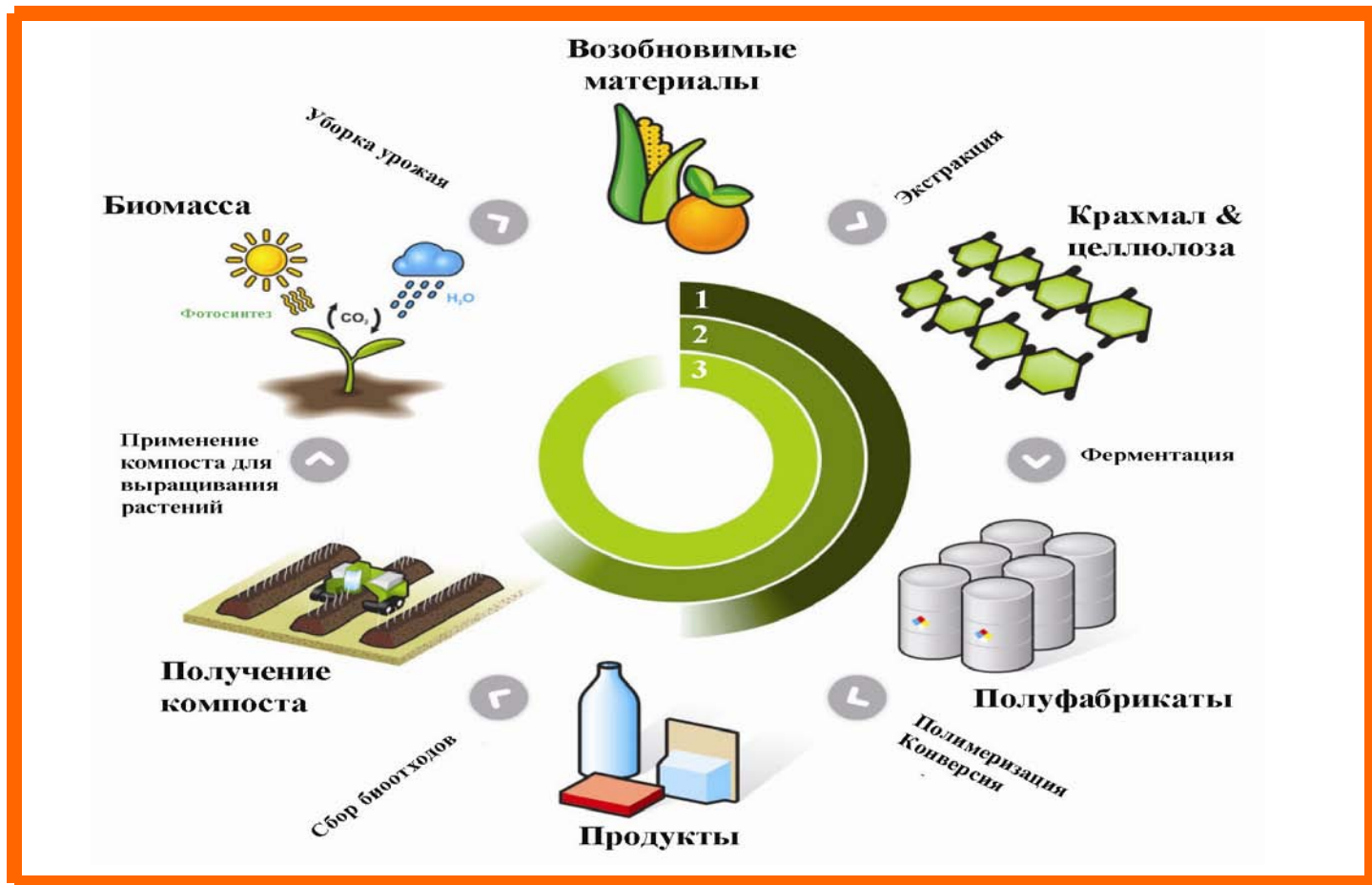


# Цикл углерода синтетических полимеров и разрушаемых биополимеров:



Путь возобновляемых ресурсов (белые стрелки); путь ископаемых (не возобновляемых) ресурсов (черные стрелки); путь возобновляемых и не возобновляемых ресурсов (серая стрелка).

# Схема продукции, потребления и утилизации биополимеров, полученных из возобновляемых источников, включающая стадию компостирования



1 – путь от сбора урожая до получения продукта

2 – путь от сбора урожая до утилизации биополимеров

3 – путь от сбора урожая до сбора урожая



# Принцип компостирования:

## Домашние условия



## Промышленное компостирование

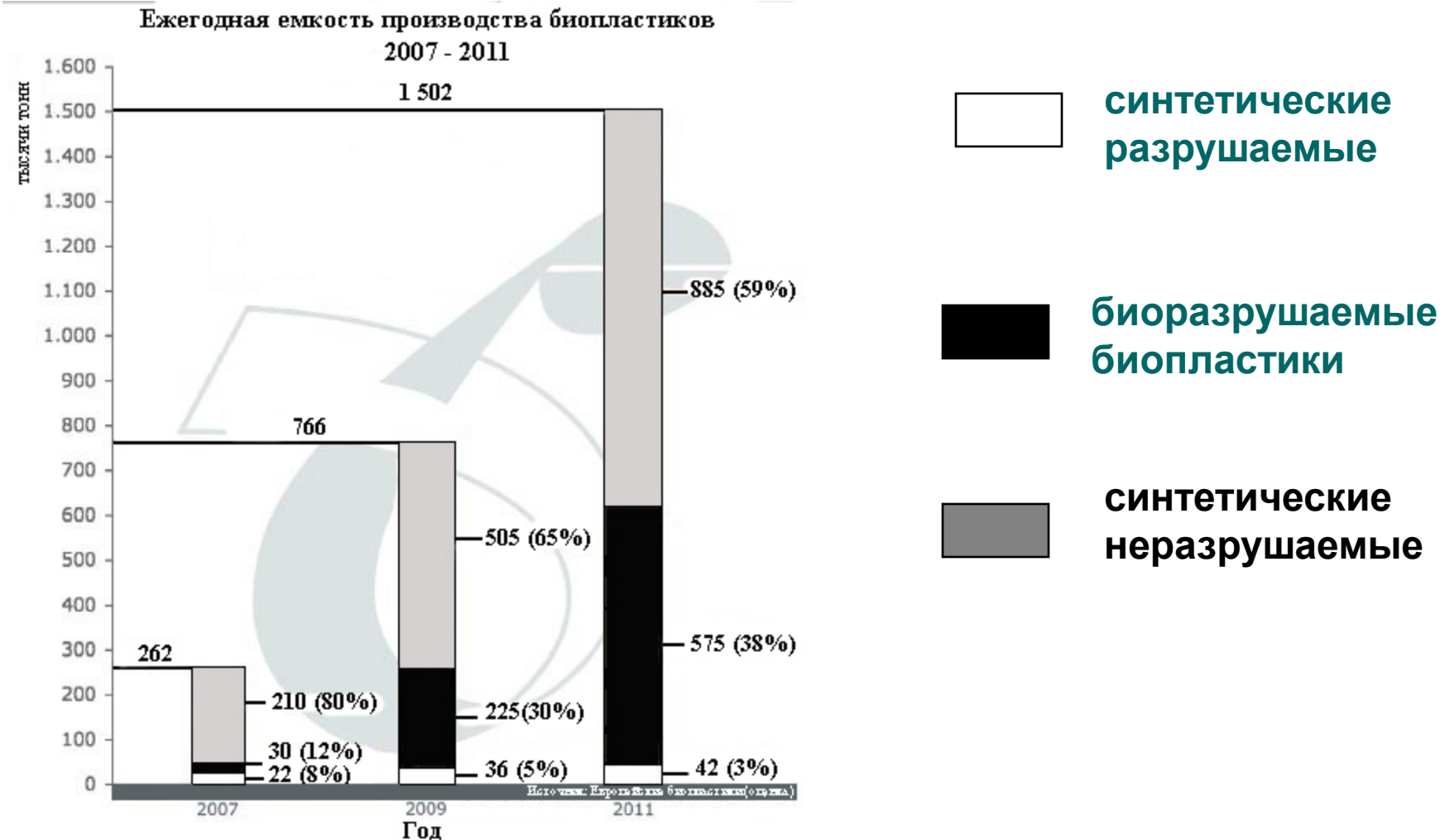


В 2000 г. ЕС приняла стандарт EN 13432, регламентирующий требования к рециклу упаковки вместо сжигания; директива № 94/62/WE

# **ПУТИ ПЕРЕХОДА НА БИОДЕГРАДИРУЕМЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ:**

- получение пластиков на основе  
воспроизводимых природных полимеров,**
- придание биоразлагаемости  
высокомолекулярным синтетическим  
материалам,**
- химический и биологический синтез  
биоразрушаемых полиэфиров  
гидроксикарбоновых кислот**

# Прогноз развития рынка потребления различных типов пластиков





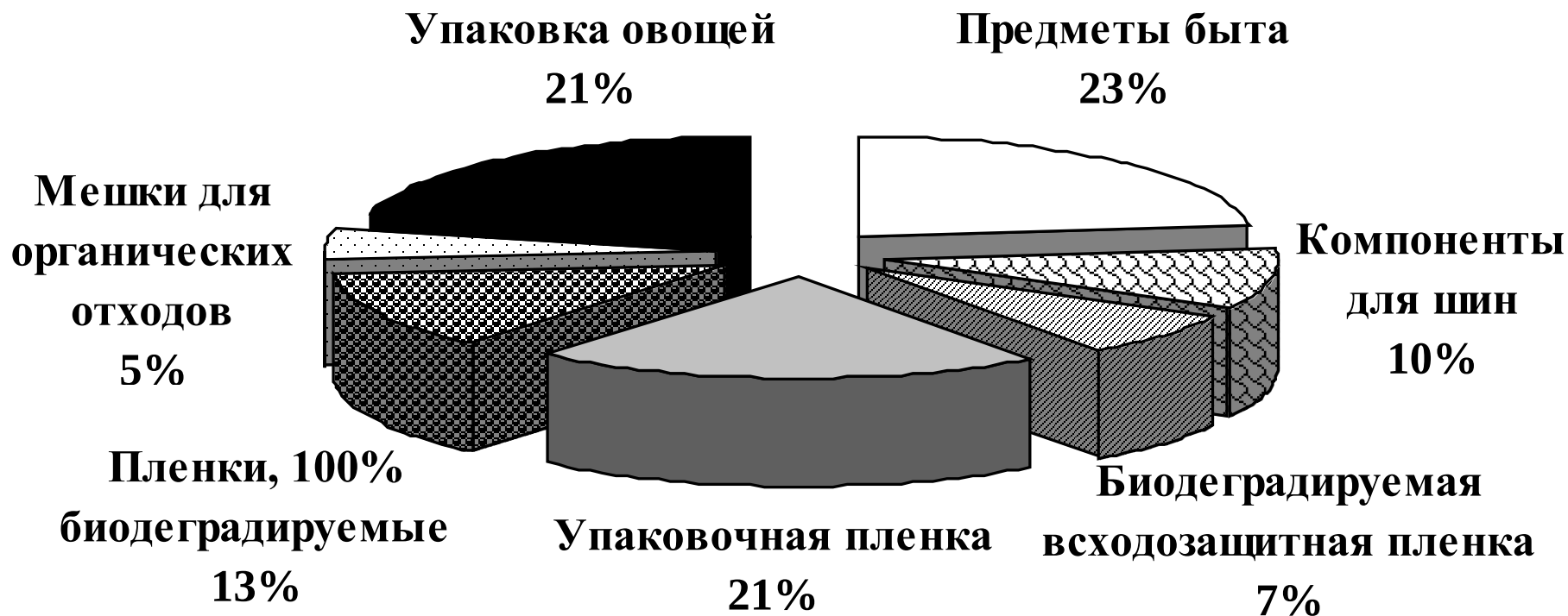
# СОПОСТАВЛЕНИЕ ПЛАСТИКОВ

|                                                            | ПГА                                                                                 | ПЛА                                                                                 | Основанные<br>на крахмале                                                             | Синтетические<br>биоразлагаемые                                                       |
|------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| Биоразложение<br>при температуре<br>окружающего<br>воздуха |    |    |    |    |
| Широкий<br>диапазон свойств                                |    |    |    |    |
| Термостойкость                                             |    |    |    |    |
| Хорошая<br>влагостойкость                                  |    |    |    |    |
| Прозрачность                                               |  |  |  |  |
| Широкие<br>эксплуатационные<br>характеристики              |  |  |  |  |

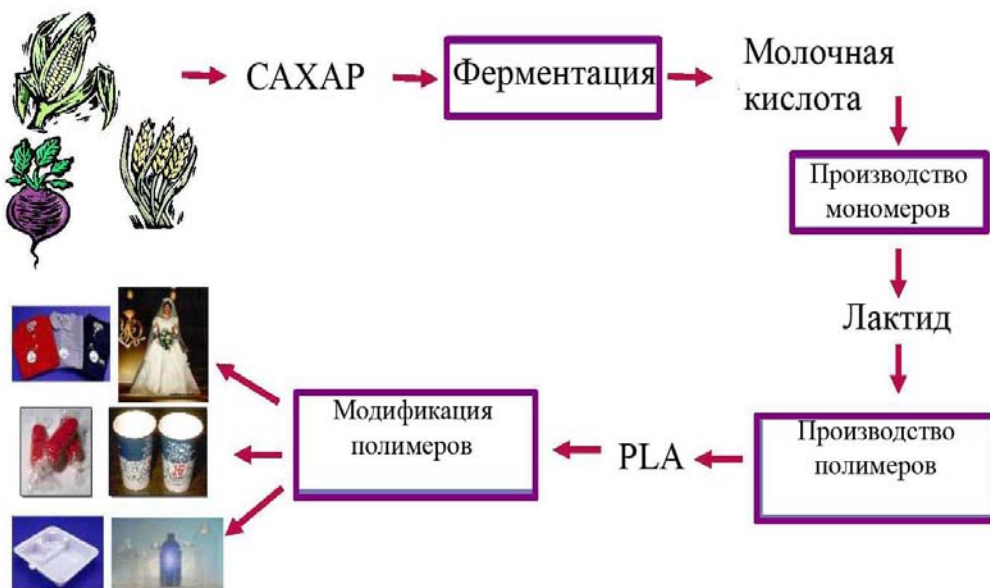
# ПРОГНОЗ НАРАЩИВАНИЯ ОБЪЕМОВ БИОПЛАСТИКОВ



# Потенциальный объем рынка биопластиков



# ПОЛИЛАКТИД – наиболее распространенный биопластик



## ПРОМЫШЛЕННЫЕ ПРОИЗВОДСТВА:

Nature Works      140 тыс. т/год

Cargill Inc»      50-150 тыс т/год   - до 2.5 \$/кг

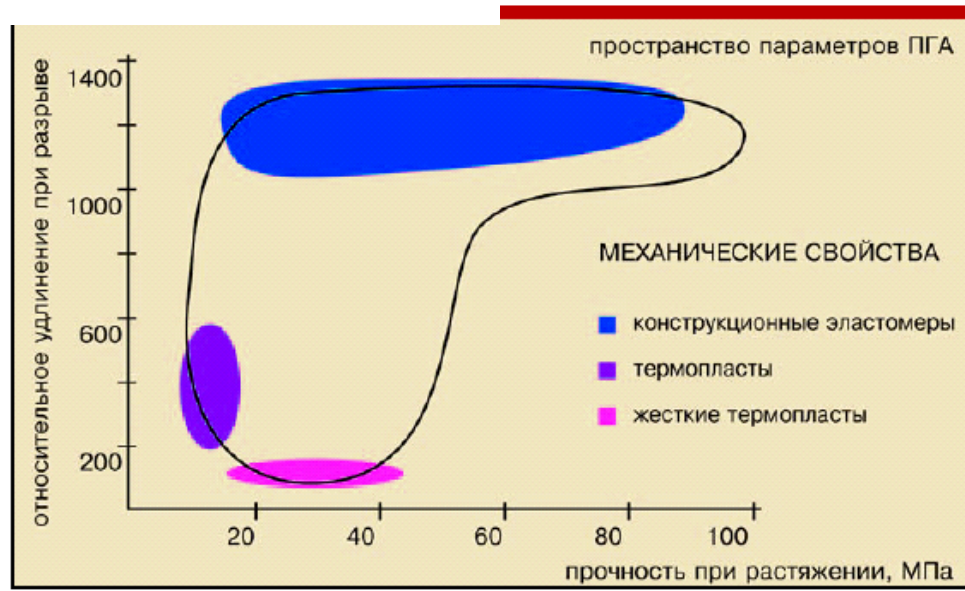
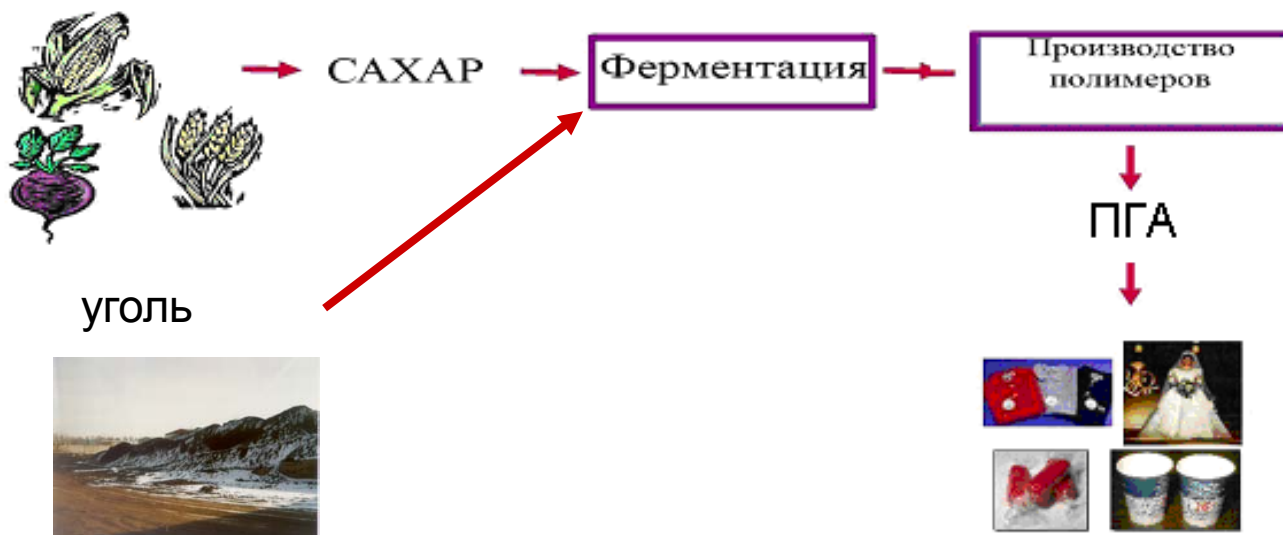
Mitsui Toatsu      1 000 т/год

**Россия - производство отсутствует**

| Полимер на основе полимолочной кислоты*                     | Метод ASTM         |
|-------------------------------------------------------------|--------------------|
| <u>Физические свойства</u>                                  |                    |
| Удельный вес, г/куб. см                                     | 1,24 D792          |
| Показатель текучести, г/10 мин. (190 °C/2,16 К)             | 4–8 D1238          |
| Прозрачность                                                | Прозрачный ISO 527 |
| <u>Механические свойства</u>                                |                    |
| Сопротивление разрыву при растяжении, фунтов/кв. дюйм (МПа) | 7 700 (53) D882    |
| Предел текучести при растяжении, фунтов/кв. дюйм (МПа)      | 8 700 (60) D882    |
| Модуль упругости при растяжении, тыс. фунтов/кв. дюйм (ГПа) | 500 (3,5) D882     |
| Удлинение при растяжении, %                                 | 6,0 D882           |
| Ударная прочность по Изоду с надрезом, фут-фунт/дюйм (Дж/м) | 0,24 (12,81) D256  |
| Усадка аналогичная ПЭТ                                      |                    |



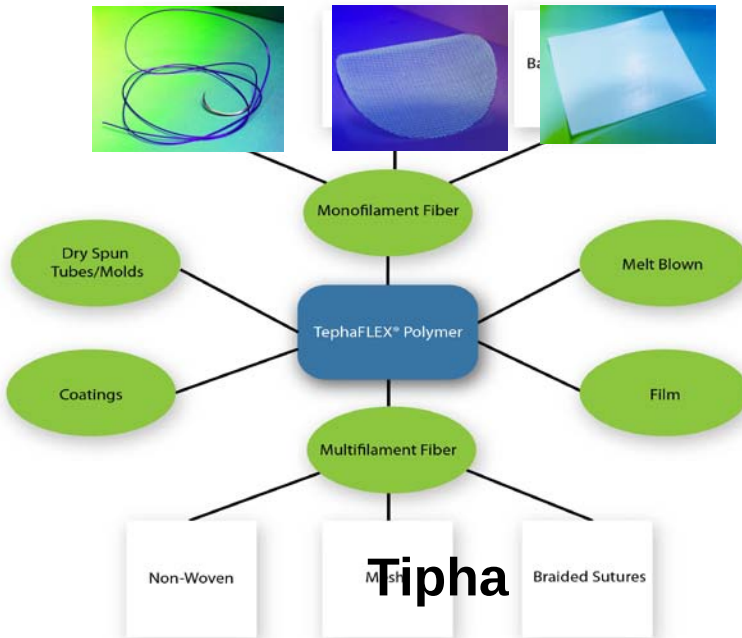
# ПОЛИГИДРОКСИАЛКАНОАТЫ



Metabolix

# ПРОДУКЦИЯ ИЗ РНА

P&G



Tipha

# Преимущества полигидроксиалканоатов:

- вариабельность химической структуры: состав мономеров от  $C_4$  до  $C_{12}$  позволяет иметь спектр материалов с различными свойствами;
- возможность переработки доступными методами из различных фазовых состояний;
  - высокая биосовместимость (масляная кислота – естественный продукт обмена);
- возможность управления скоростью биоразрушения, длительность биорезорбции

# ПРОИЗВОДСТВА ПГА

| Фирма                   | тип ПГА                    | объемы     | применение      |
|-------------------------|----------------------------|------------|-----------------|
| Biomers<br>фармакология | ПЗГБ                       | неизвестно | упаковка,       |
| BASF<br>Ecoflex         | ПЗГБ; ПЗГБ/ГВ              | пилотное   | композиты с     |
| Metabolix +ADM          | различные типы             | 50 000 т   | упаковка        |
| Tepha                   | различные типы             | неизвестно | медизделия      |
| P&G                     | среднецепочечные           | неизвестно | упаковка        |
| Monsanto                | ПЗГБ; ПЗГБ/ГВ              | завод      | полимер-сырье   |
| Kaneka                  | различные типы             | неизвестно | упаковка        |
| Mitsubishi              | ПЗГБ                       | 10 т       | упаковка        |
| Bio-On                  | ПЗГБ                       | 10 000 т   | сырье           |
| Zhejiang Tian           | ПЗГБ/ГВ                    | 2 000 т    | сырье           |
| Yikeman                 | различные ПГА              | 3 000 т    | сырье           |
| Biocycles               | ПЗГБ                       | 100 т      | сырье           |
| Tianjing Green          | ПЗГБ/4ГБ                   | 10 000 т   | сырье, упаковка |
| Россия                  | - производство отсутствует |            |                 |



# ИССЛЕДОВАНИЯ ПГА В РОССИИ:

- ИБФ СО РАН
- МГУ
- ИБФМ РАН
- ИБ им. АН Баха РАН
- ИНМИ им. СН Виноградского РАН

# БИОПЛАСТОТАН-

## торговая марка биоматериала и полимерных изделий

ИБФ СО РАН-СФУ - Красноярск



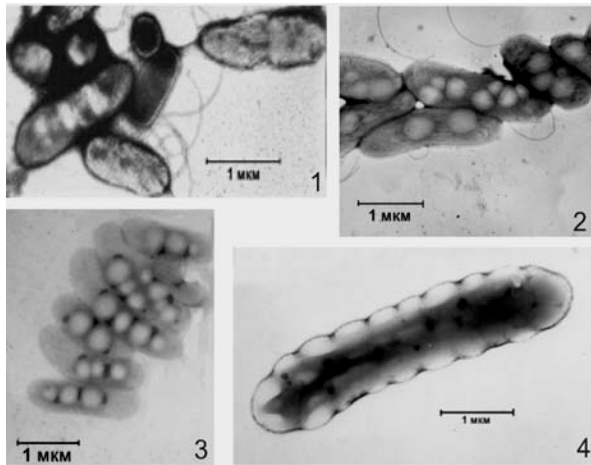
Институт биофизики СО РАН



СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
SIBERIAN FEDERAL UNIVERSITY

# БИОПЛАСТОН.

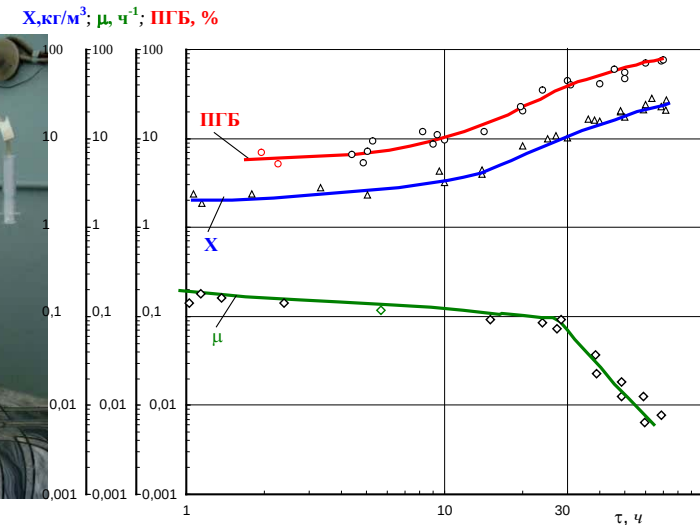
семейство биоразрушаемых полимеров,  
образованных мономерами масляной и  
других жирных кислот, синтезируемых  
микробиологическим способом в  
специализированном режиме



Клетки с содержанием  
полимера до 90%



Автоматизированный  
комплекс Bio-Flo



Штатный режим  
биосинтеза



Институт биофизики СО РАН



СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
SIBERIAN FEDERAL UNIVERSITY

# Лабораторный процесс получения Биопластотана



Институт биофизики СО РАН



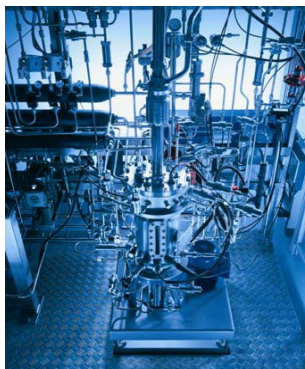
СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
SIBIRIAN FEDERAL UNIVERSITY



# ПИЛОТНОЕ ПРОИЗВОДСТВО БИОПЛАСТОТА



# В рамках мега-проекта (Пост. Правительства РФ № 219) создается опытное производство на основе автоматизированной ферментационной линии Bioengineering (Швейцария)



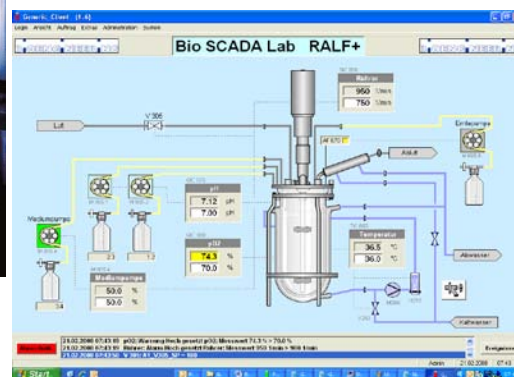
Инокулятор, V= 30 л



Блок  
газообеспечения



Производственный  
ферментер, V=150 л

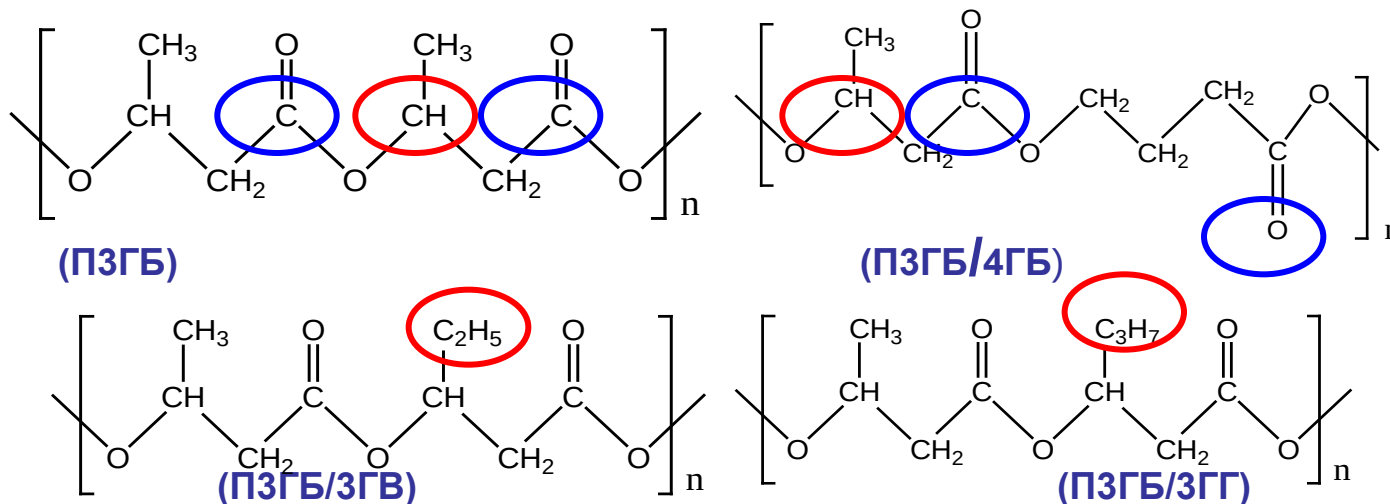


Программа  
управления





# РАЗРАБОТАНЫ И РЕАЛИЗОВАНЫ ПРОЦЕССЫ СИНТЕЗА БИОПЛАСТОТАНА РАЗЛИЧНОГО ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ

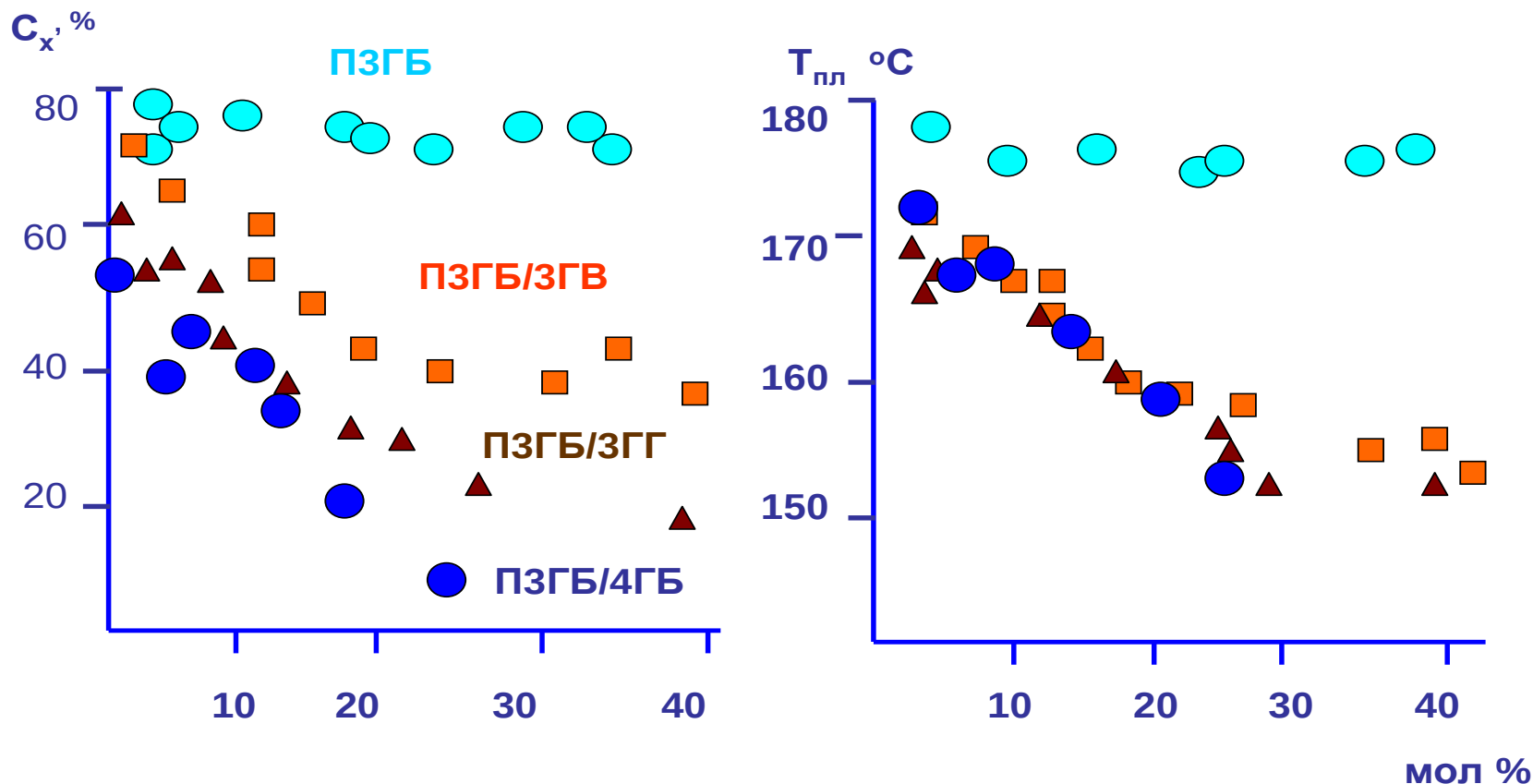


Институт биофизики СО РАН



СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
SIBIRIAN FEDERAL UNIVERSITY

# СЕМЕЙСТВО ПОЛИМЕРОВ С РАЗЛИЧНЫМИ СВОЙСТВАМИ – ОТ ЖЕСТКИХ ТЕРМОПЛАСТОВ ДО КОНСТРУКЦИОННЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

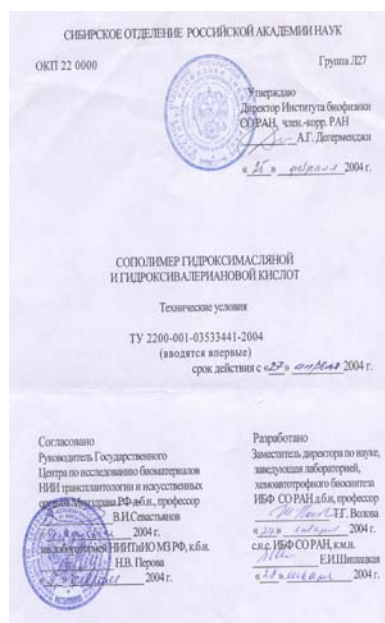


влияние фракции второго мономера на степень кристалличности ( $C_x$ ) и температуру плавления ( $T_{пл}$ ) полимеров





# РАЗРАБОТАНЫ И ЗАРЕГИСТРИРОВАНЫ В ГОССТАНДАРТЕ РФ ТЕХНИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ НА СЕРИЮ ПОЛИМЕРОВ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА



в качестве полимерной основы для депонирования лекарственных препаратов (ЛП), матриц культивирования клеток (МКК), хирургических материалов (ХМ), хирургических биоимплантов (ХБИ) и эндопротезов (ЭП), полимерных покрытий (ПП), упаковочного материала (УМ), упаковочной тары (УТ).

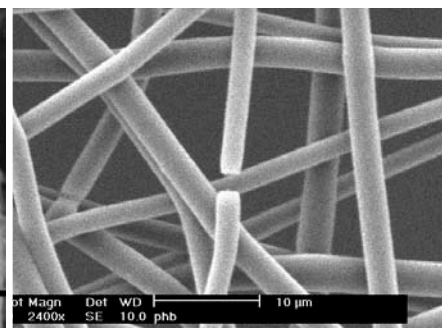
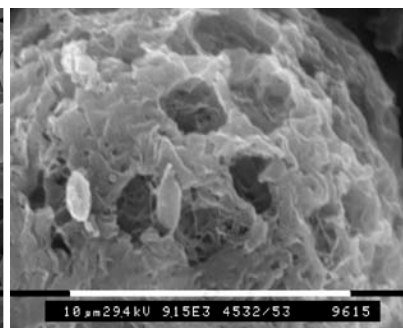
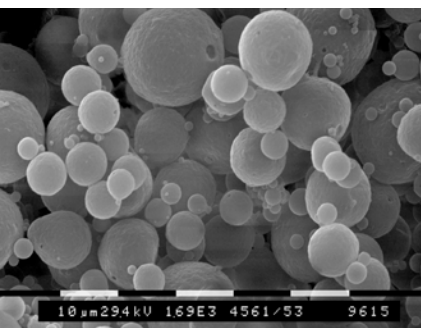


Институт биофизики СО РАН



СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
SIBERIAN FEDERAL UNIVERSITY

# РАЗРАБОТАНО И ИССЛЕДОВАНО СЕМЕЙСТВО ПОЛИМЕРНЫХ ИЗДЕЛИЙ





# Биодеградация ПГА в природе?????



*Бугач*



*Лесное*

Freshwater lakes-Suberia



*О.Шира*

Salt lake-Shira



Южно-  
Китайское  
море



Почвы-  
Красноярск



Почвы-тропики

# Preparing PHA specimens from PHB and PHB/HV



**PHA dust**

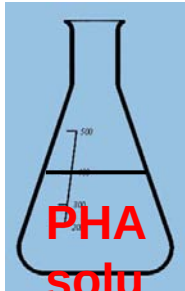
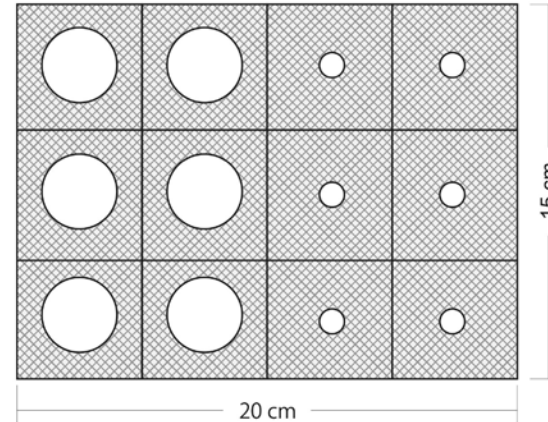
Cold  
pressing



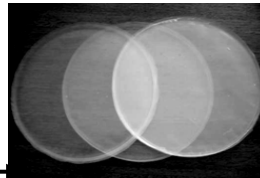
**Pellets**

Film  
d=30 mm  
h=0.08-0.1 mm

Pellet  
d=10 mm  
h=0.5 mm



Casting and  
drying from  $\text{CHCl}_3$   
solution



**Films**





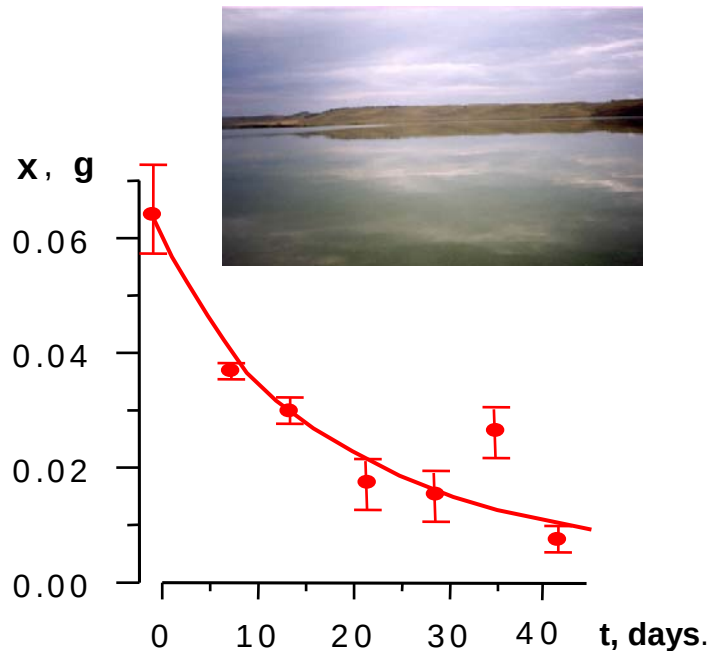
# Identifying PHA degrading microorganisms: clear zone technique



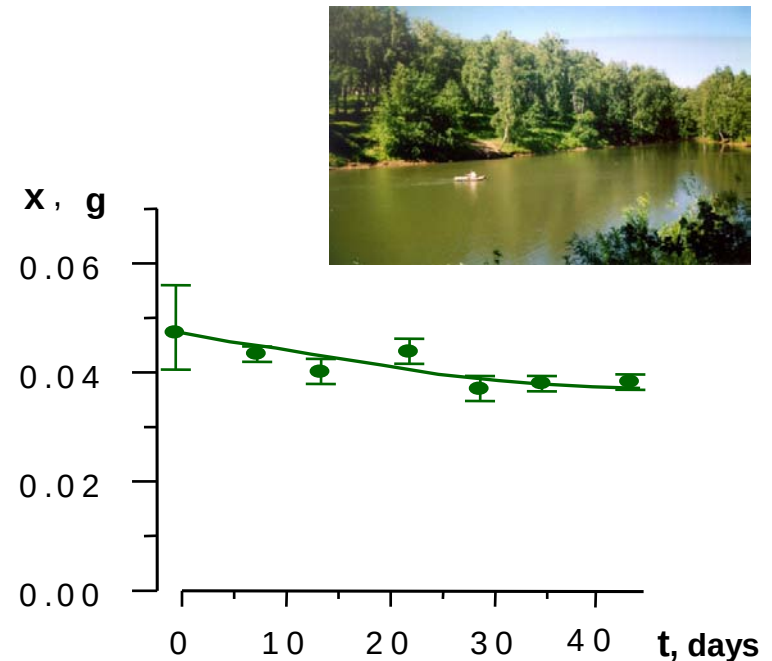
**Growing PHA destructors on agar with addition of 0.25% PHA powder leads to clear zone formation near colonies**

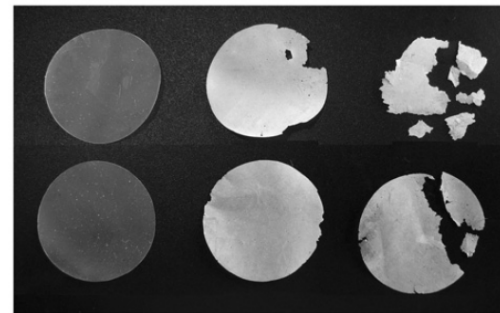
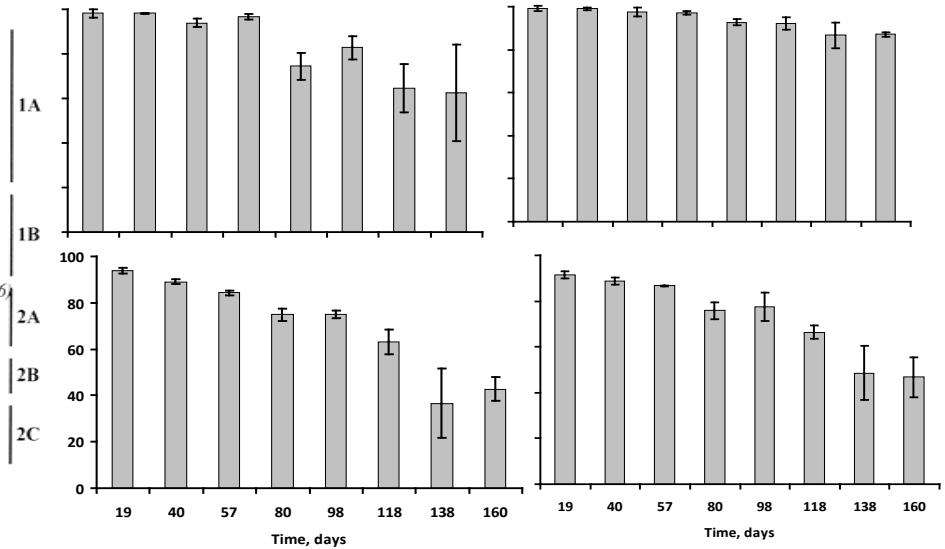
# Polymer decomposition in fresh water ecosystems

**BUGACH lake** (56°03' N.Lat. 92°43' E.Long.) is a secondary confluen of r. Yenisei



**Lesnoe lake** (56°00' N.Lat., 92°44' E.Long.) is situated on stream, falling into r. Bugach



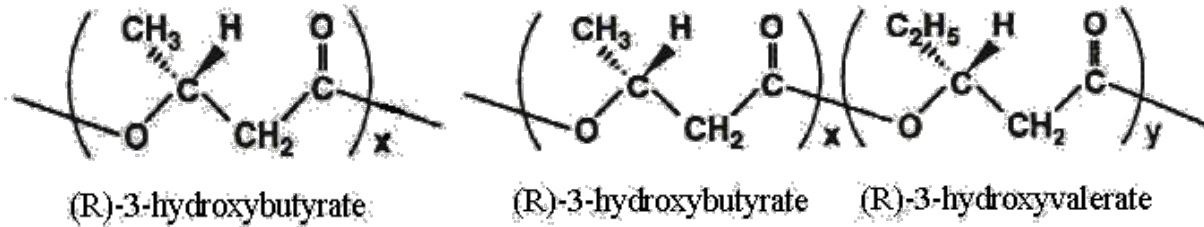


**140 days**



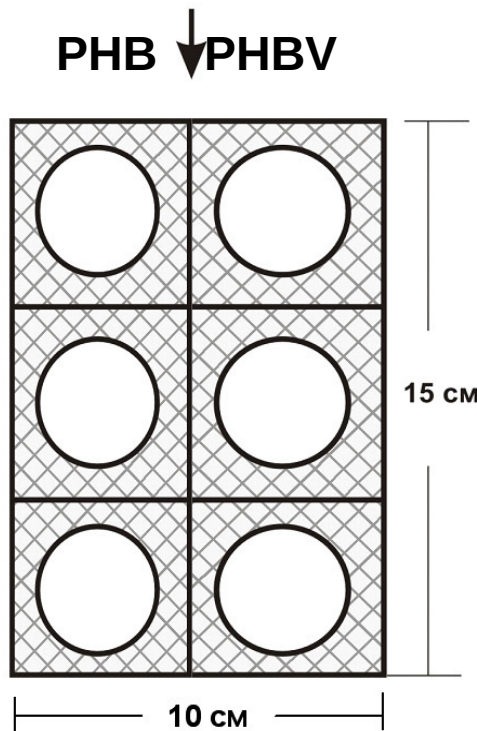
**140 days**

# Experiment in Siberian soil



diameter: 30 mm  
thick: 0,08-0,1 mm

## Polymer sample



*Larch*  
(*Larix sibirica*)

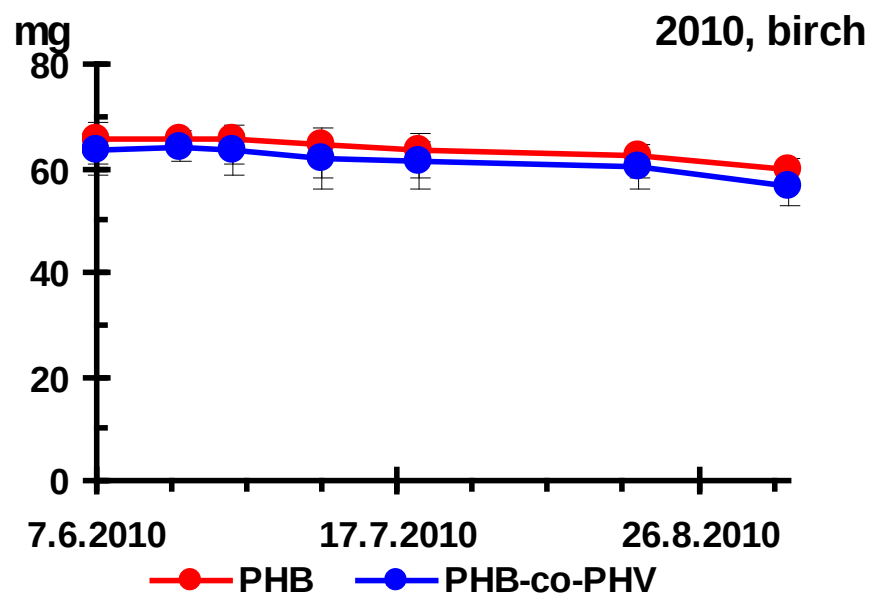
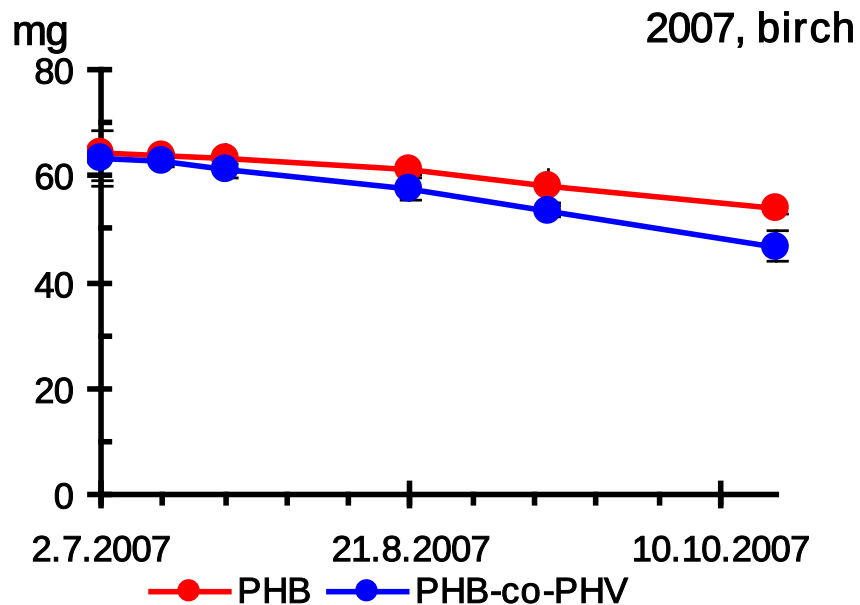
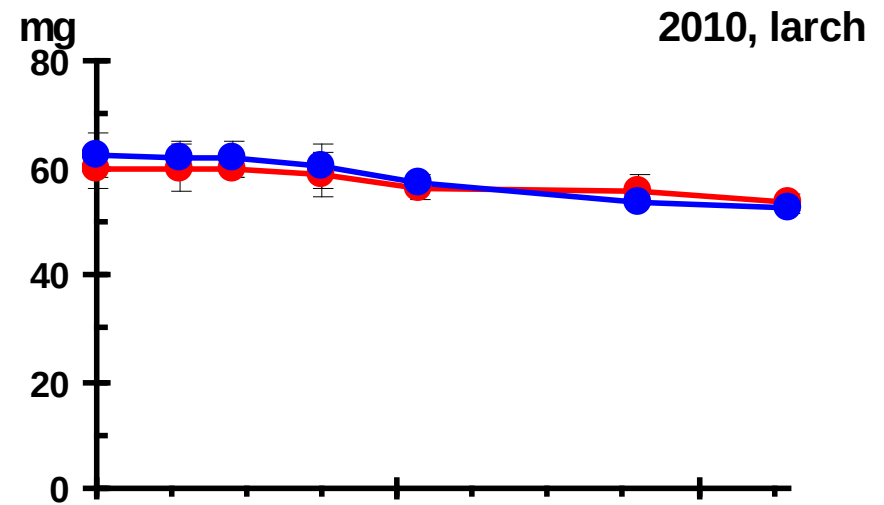
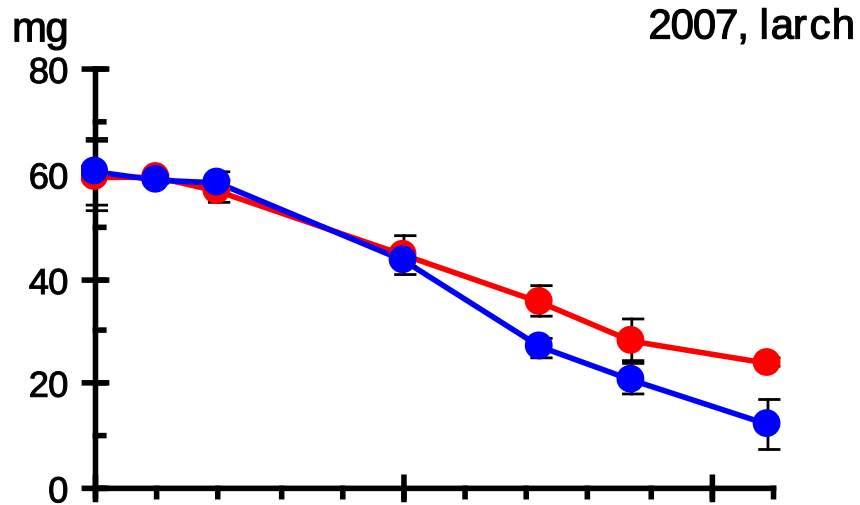
*Birch*  
(*Betula pendula*)

**Rhizosphere**  
(5 cm deep)

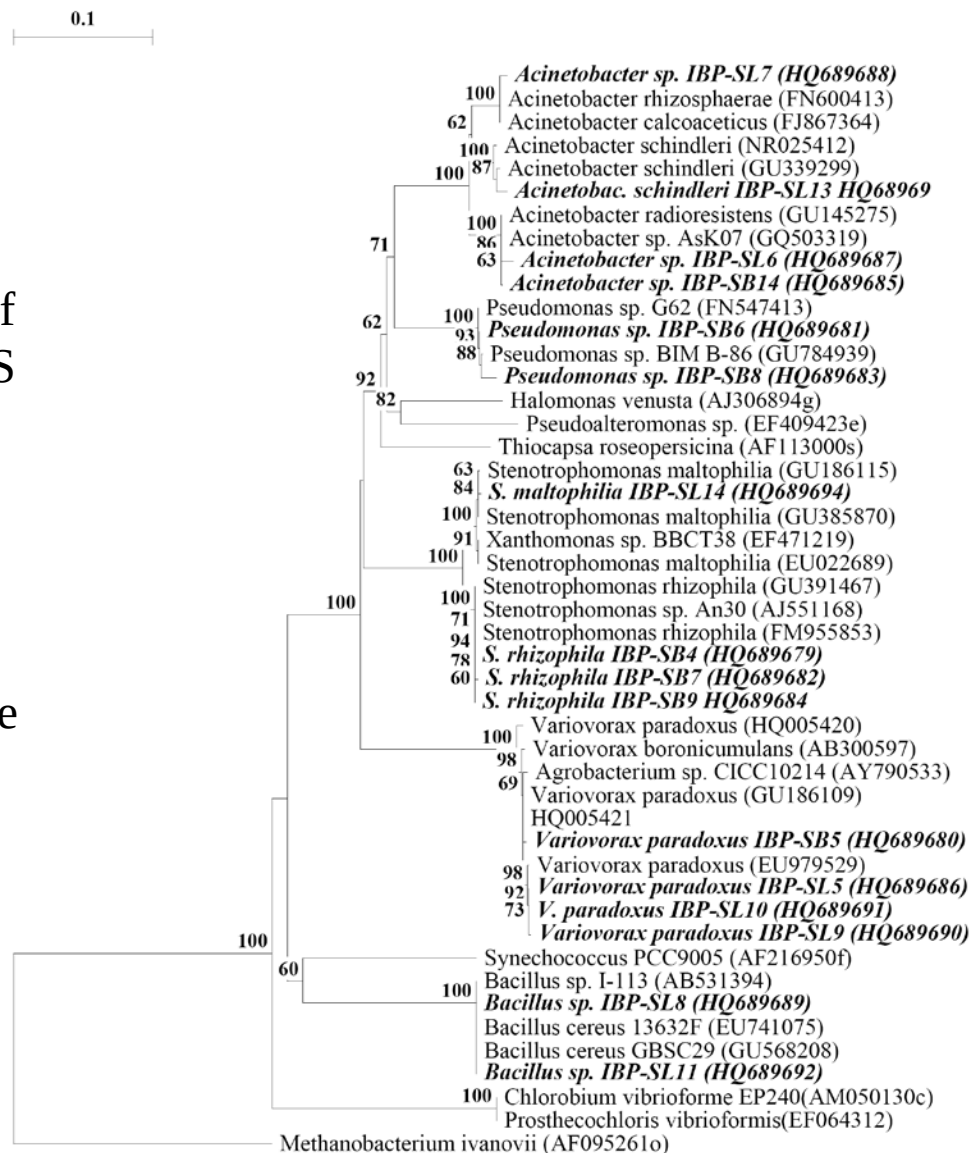




# Changing specimen mass during exposition in Siberian soil



Phylogenetic positions of PHA degrading bacterial strains (*italics*) based on comparison of nucleotide sequences of the 16S rRNA gene using the neighbor-joining method. The scale corresponds to 1 nucleotide substitution for every 10 sequences. Numbers show bootstrap indices 60% and more



# Climate and soil characteristics

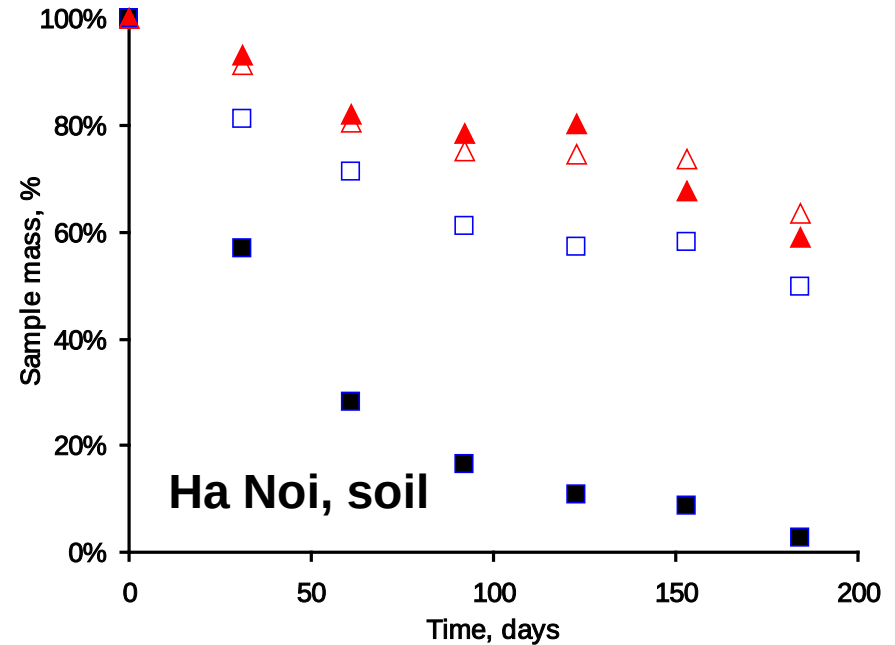
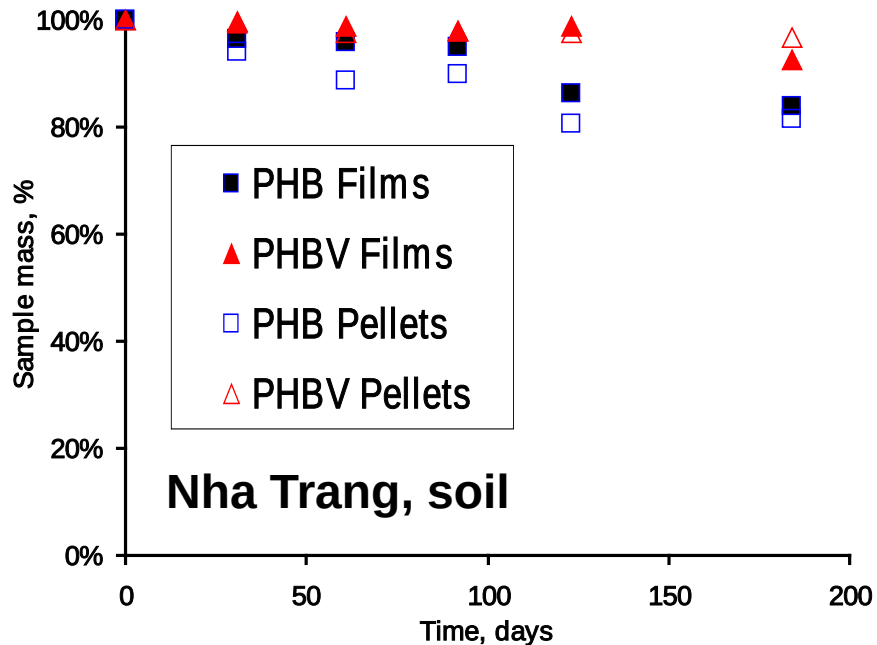
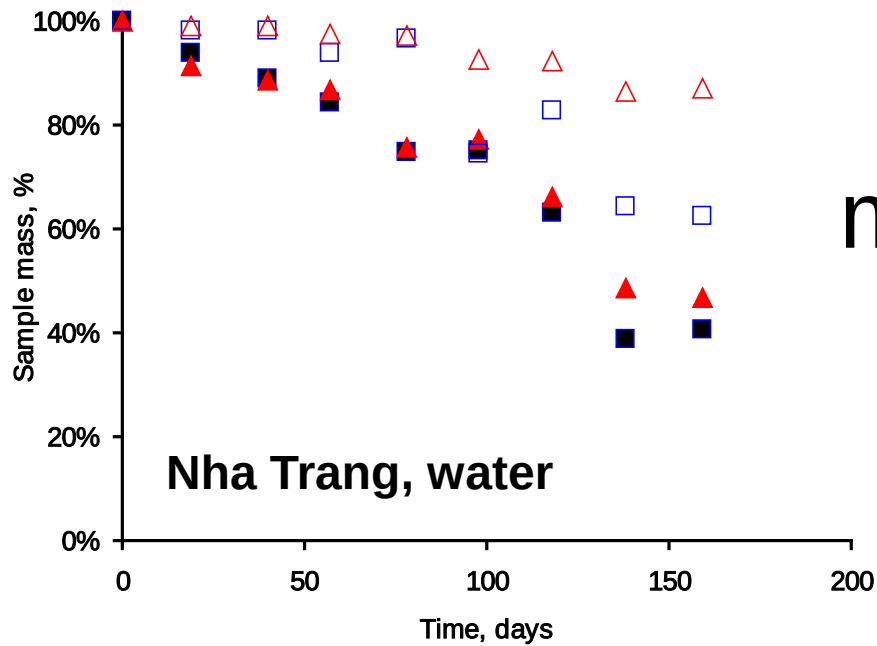


**Ha Noi**

**Nha Trang**

| Parameter                            | Ha<br>Noi | Nha<br>Trang |
|--------------------------------------|-----------|--------------|
| Average air<br>temperature, °C       | 29.2      | 29.1         |
| Average soil<br>temperature, °C      | 27.8      | 28.1         |
| pH                                   | 5.48      | 6.63         |
| Average monthly<br>precipitation, mm | 179.3     | 39.2         |

# Changing specimen mass during exposition in Vietnamese environments (2011)

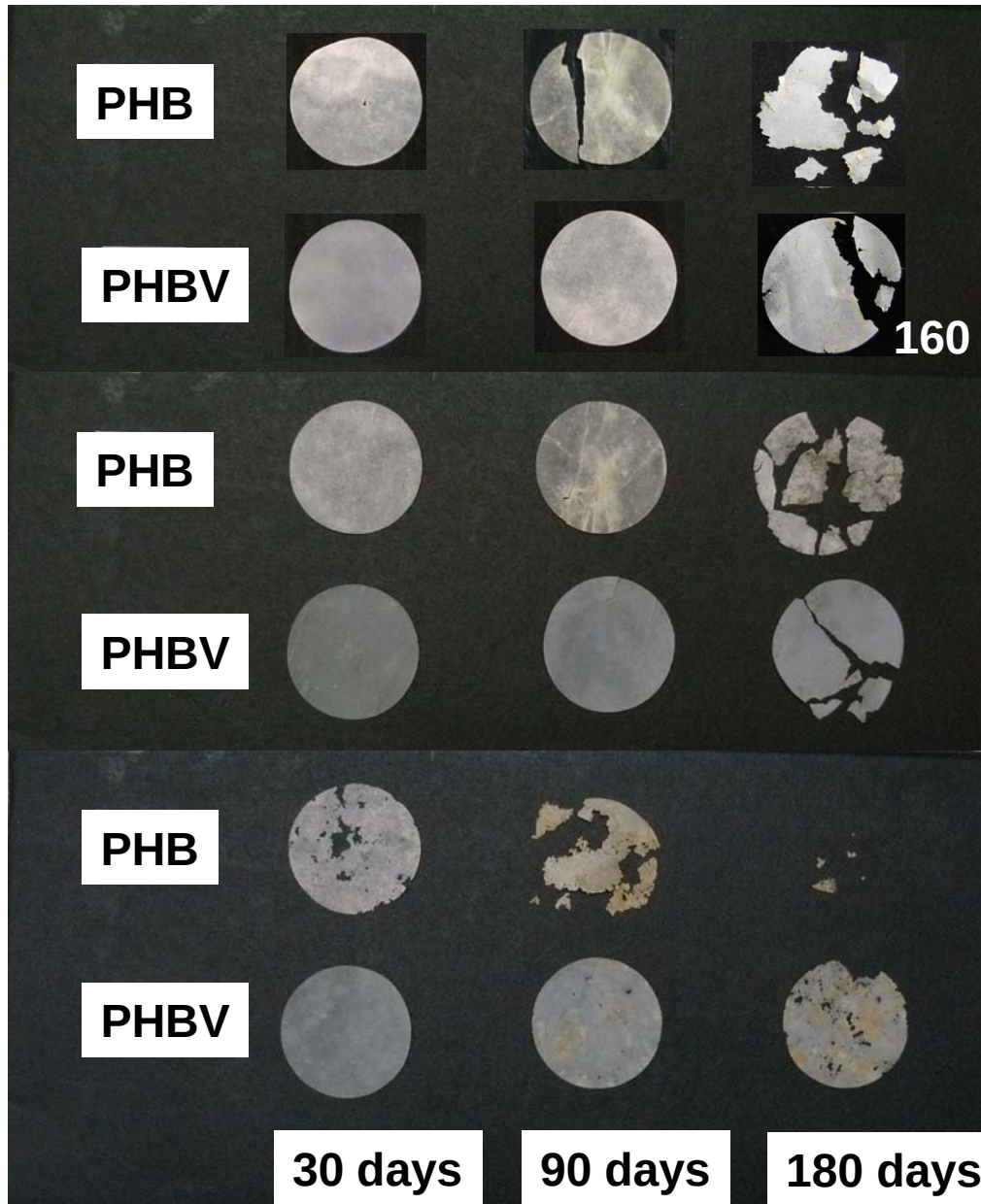




# PHA film specimens after exposure



**Initial**



**Nha Trang, water**

**Nha Trang, soil**

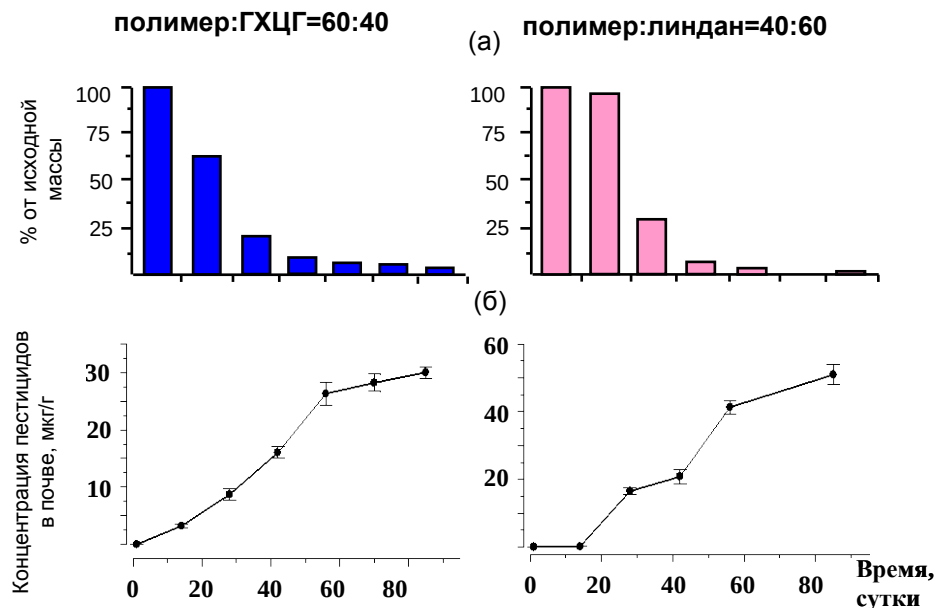
**Ha Noi, soil**

# PHA degrading microorganisms from different environments

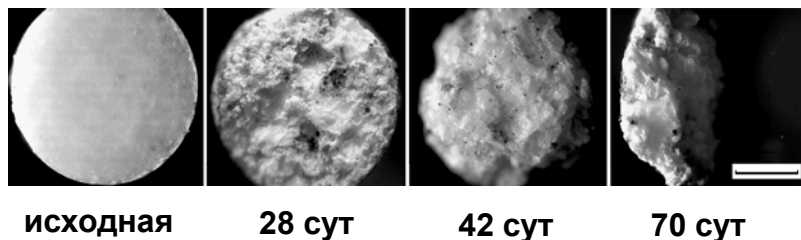
| Viet Nam, marine water                                                                     | Viet Nam, soil                                                                                                                        | Krasnoyarsk, soil                                                                                                                                             |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Bacteria</b><br><i>Enterobacter</i><br><u><i>Bacillus</i></u><br><i>Gracilibacillus</i> | <b>Bacteria</b><br><i>Burkholderia</i><br><i>Alcaligenes</i><br><u><i>Bacillus</i></u><br><i>Mycobacterium</i><br><i>Streptomyces</i> | <b>Bacteria</b><br><i>Variovorax</i><br><i>Stenotrophomonas</i><br><i>Acinetobacter</i><br><i>Pseudomonas</i><br><u><i>Bacillus</i></u><br><i>Xanthomonas</i> |
|                                                                                            | <b>Micromycetes</b><br><i>Gongronella</i><br><u><i>Paecilomyces</i></u><br><u><i>Penicillium</i></u><br><i>Trichoderma</i>            | <b>Micromycetes</b><br><u><i>Paecilomyces</i></u><br><u><i>Penicillium</i></u><br><i>Acremonium</i><br><i>Verticillium</i><br><i>Zygosporium</i>              |

# Использование ПГА в качестве матрикса для депонирования пестицидов

Динамика разрушения в почве полимера, % (а) и выхода пестицидов, мкг/г почвы (б)



Фотографии прессованных форм из ПГА и линдана в процессе разрушения полимерного матрикса в почве (Маркер 1 мм)



Эффективность действия гербицида зеллек на тест-растение *Agrostis stolonifera* L.



1 – контроль (без внесения препаратов)  
 2 - опрыскивание раствором  
 3 – включение в полимер (гранулы)  
 3 – включение в полимер (пленки)

# БИОТЕХНОЛОГИЯ ЗАЩИТИТ БИОСФЕРУ И СПАСЕТ НАС !!!

