

ТЕХНОЛОГИИ С ЗАБОТОЙ О ПРИРОДЕ

В современном мире защита экологии и природных богатств нашей планеты ставится на первое место наравне с эффективностью технологий и экономической прибылью производств. Особенно большие опасения вызывает стремительный рост отходов полимерных производств, пластиковой упаковки и тары, загрязнение почвы и водоемов полимерными продуктами.

Основным сырьем, используемым в полимерной индустрии, являются полиэтилен и полипропилен. В природе такие материалы разлагаются очень долго – не менее 100 лет в естественных условиях. Поэтому применение полиэтилена и полипропилена для упаковочной индустрии попадает под запрет в некоторых европейских странах.

Компания ПАО «Газпром» работает об экологии и защите природы при создании газодобывающих и перерабатывающих заводов. На всех объектах ПАО «Газпром» строго следят за соблюдением современных международных экологических норм и правил. Учитывая суровые климатические условия, а также большие расстояния и разнообразие геофизических регионов России, приходится прилагать множественные усилия и расходовать большой объем финансовых средств для правильной и своевременной утилизации полимерных отходов, неизбежно возникающих при строительстве новых объектов ТЭК и прокладке новых газо- и нефтепроводов. Строительство крупной газовой магистрали, такой как «Сила Сибири», означает доставку в северные регионы России сотни тысяч стальных труб, оборудования, систем защиты газопровода, инженерно-технических устройств. Каждая труба является дорогостоящим и сложным продуктом взаимодействия крупных российских заводов и способна обеспечить бесперебойную поставку природного газа от зоны добычи до потребителя в течении десят-

ков лет. Но даже столь серьезное металлоемкое изделие требует надежной защиты в соответствии с жесткими требованиями СТО Газпром на время хранения и перевозки к месту установки в газопровод. Компания АО «МЕТАКЛЭЙ» в 2014 г. разработала собственное решение по внешней антикоррозионной защите труб большого диаметра от неблагоприятных погодных и механических воздействий в процессе перевоза и эксплуатации стальных труб с применением полимерного защитного покрытия. Стальные трубы также защищаются пластиковыми изделиями с коротким сроком службы, например, торцевыми пластиковыми заглушками, обеспечивающими сохранность внутренней поверхности трубы до монтажа в газопровод. Эти полимерные изделия требуют сборки, сортировки и утилизации сразу после проведения монтажа трубопровода, что вызывает очевидные сложности в полевых трассовых условиях. В XX в. часто применялось сжигание на месте строительства отработавших изделий, что негативно сказывалось на экологической ситуации в регионах строительства трубопровода. Правление ПАО «Газпром», обеспокоенное этой проблемой, выступило с инициативой разработать современный материал, который может быстро разрушаться под воздействием света, воды и воздуха без ущерба окружающей среде, но при этом отвечающий современным требованиям к прочностным свойствам и надежности в период эксплуатации. С этой задачей справились специалисты по по-

лимерным материалам АО «МЕТАКЛЭЙ» совместно с научными сотрудниками кафедры фундаментальной физико-химической инженерии МГУ им. М.В. Ломоносова. Таким образом, разработка является полностью российской.

Не секрет, что в последнее десятилетие многие европейские и российские специалисты химической индустрии указывают на возможность решения обозначенных экологических проблем путем создания особого биоразлагаемого состава полимерного материала. Введение активных биодegradируемых добавок в крупнотоннажные марки полиэтилена и полипропилена с целью контролируемого ускоренного разложения материала в природе способно частично решить проблему влияния отходов полимерного производства и в итоге помочь очистить почву и водоемы.

Разработка АО «МЕТАКЛЭЙ» представляет собой современный материал «Метален-БИО», основанный на отечественной марке полиэтилена с введением активаторов оксо-биоразложения.

Разложение полиэтилена в окружающей среде – сложный процесс, включающий совместное действие фото-, термоокислительной деструкции и биологической активности. В результате этого воздействия на полиэтилен могут образоваться различные продукты – алаканы, алкены, кетоны, альдегиды, спирты, карбоновые кислоты, дикарбоновые кислоты, эфиры и другие. Смеси полиэтилена с добавками обычно увеличивают его способность к

Состав композиций

Композиция	Концентрация ПЭНП, %	Концентрация ПП, %	Концентрация добавки, %
ПЭНП (контроль)	100	–	–
ПП (контроль)	–	100	–
1-й образец	99,5	–	0,5
2-й образец	99,0	–	1,0
3-й образец	98,5	–	1,5
4-й образец	–	99,5	0,5
5-й образец	–	99,0	1,0
6-й образец	–	98,5	1,5

автоокислению, уменьшают молекулярный вес полимера, что делает его пригодным для переработки микроорганизмами в низкомолекулярные вещества.

Разработка биodeградируемого материала велась компанией «МЕТАКЛЭЙ» на протяжении двух лет и определила несколько способов его получения. Было установлено, что самым простым и эффективным способом производства материала с контролируемой скоростью деструкции является введение в полимерную матрицу активных наноразмерных наполнителей – активаторов процесса разложения.

Таковыми наполнителями являются, в частности, глинистые минералы, представляющие собой монтмориллонитовые (ММТ) слоистые силикаты, способные к набуханию. Монтмориллонитовые глины могут при определенных условиях диспергироваться вплоть до отдельных слоев – получаемые частицы однородны по размерам и имеют хлопьевидную форму. Размер полученных частиц может достигнуть толщины около 1 нм и длины 25–1000 нм [1]. Благодаря размеру частиц и высокой степени диспергирования монтмориллонитовых глин в полимерной матрице нанокomпозиты на основе силикатов проявляют значительно улучшенные свойства по сравнению с чистым или традиционным наполненным полимером уже при небольшом содержании наполнителя. Не-

обходимо также отметить, что глины в чистом виде являются достаточно легкодоступным и относительно дешевым наполнителем для полимеров даже по отношению к простейшим полиолефинам – полиэтилену и полипропилену. Именно по этим причинам научные сотрудники создали новый вид наполнителя, ускоряющего распад полимерного материала под воздействием тепла, ультрафиолетового излучения и кислорода воздуха на основе силикатных пластин. Материал, содержащий такой наполнитель и способный быстро разлагаться в природе, и получил название «Метален-БИО».

На рис. 1 схематически представлена иерархия морфологических образований, характерных для слоистых силикатов.

Поскольку внутренняя поверхность глинистых минералов является гидрофильной, взаимодействие ММТ как с низко-, так и с высокомолекулярными веществами, содержащими полярные группы, протекает достаточно легко. Такими веществами могут являться ацетон и его производные, метилметакрилат, белки и природные аминокислоты. В ММТ и родственные ему слоистые силикаты сорбция веществ, содержащих гидроксильные группы, нитрогруппы, происходит без затруднений. Взаимодействие ММТ с веществами, в состав которых входят полиэфирные группы, эффективно осуществляется при до-

статочно мягких условиях, близких к обычным, т. е. не требующих высоких температур, давления, наличия катализаторов [2–8].

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования были использованы:

- полиэтилен низкой плотности марки (ПЭНП) 15803-20;
- полипропилен марки (ПП) 21030-16;
- добавка с органическим комплексом на основе ММТ – активатор разложения.

Для проведения исследований были подготовлены композиции, состав которых приведен в таблице.

Из чистого полиэтилена, чистого полипропилена и смесевых композиций методом рукавной экструзии были получены пленки толщиной 3–4 мм. Именно такой толщины обычно бывают реальные изделия, применяемые в промышленности.

ЛАБОРАТОРНЫЕ ИСПЫТАНИЯ

Ускоренные испытания по воздействию ультрафиолетового излучения на исследуемые образцы проводили при следующих условиях: образцы помещали в камеру, изолированную от внешних источников света. Использовали две кварцевые лампы ПРК-4, создающие излучение с длиной волны λ 185–360 нм. Образцы в виде квадратов размером 100 x 100 мм располагали на расстоянии 30 см от ультрафио-



Рис. 1. Схематическое изображение морфологических образований глины [1]

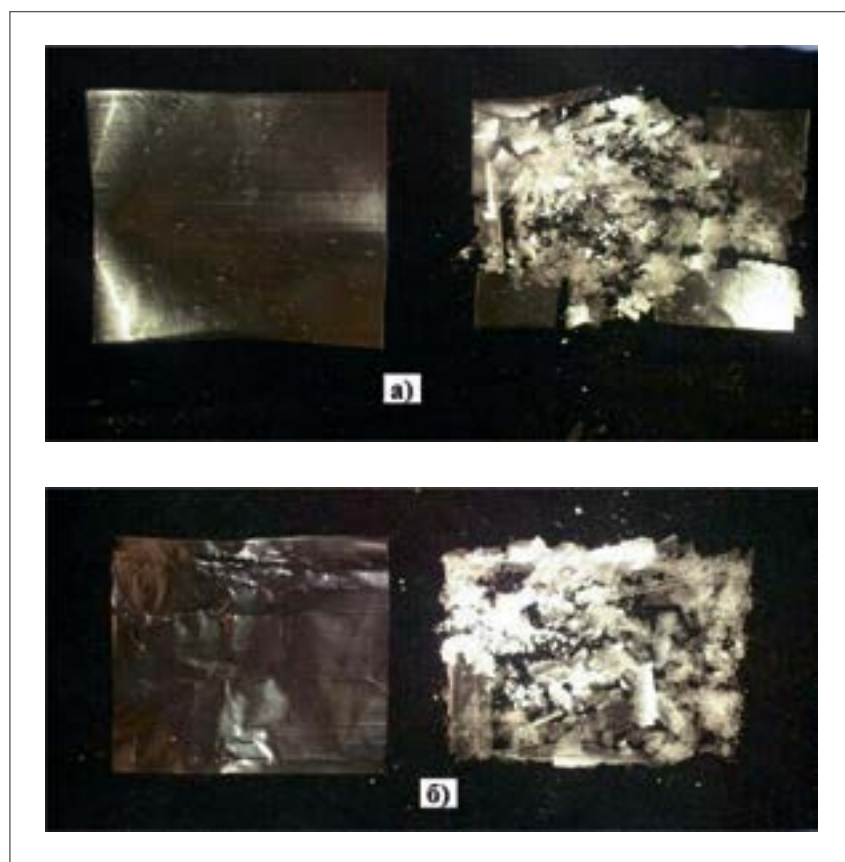


Рис. 2. Фотографии образцов ПП-пленок: слева – содержание активатора разложения 0 %, справа – 0,5 %:
а) после 10 ч УФ-облучения; б) после 30 ч УФ-облучения

летовых ламп. Известно, что облучение в течение 100 ч в таком устройстве эквивалентно приблизительно одному году экспозиции в природных условиях.

В результате испытания отобранных композиций и исходных материалов были получены данные, позволившие судить о влиянии вводимой добавки на разлагаемость полимерных материалов.

Исследование воздействия ультрафиолетового излучения на образцы, изготовленные из ПЭНП- и ПП-композиций, позволили выявить существенную разницу в их поведении.

Облучение ПЭНП-композиций ультрафиолетовым излучением в течение 30 ч не привело к существенному изменению свойств образцов: изменений внешнего вида пленок не наблюдали, прочностные показатели для исходного ПЭНП после облучения практически не изменились, а снижение прочности для композиций, содержащих 1 и 1,5 % модификатора, не превышало 15–20 % от исходных величин.

Образцы ПП-композиций, содержащих активатор разложения, оказались, напротив, очень чувствительными к УФ-облучению. Первые изменения внешнего вида образцов исходного ПП наблюдали после 30 ч УФ-воздействия. Для композиций, содержащих минимальную долю (0,5 %) активатора, изменения внешнего вида наблюдали уже после 10 ч облучения, а после 30 ч происходило полное разрушение образцов.

Изменения внешнего вида пленок в результате УФ облучения представлены на рис. 2.

Для оценки влияния активатора разложения на прочностные свойства смесевых композиций проводили тест воздействия земли, температуры и воздуха на образцы. При проведении работы использовали землю с комплексным минеральным удобрением и влажностью 60 ± 5 % от ее максимальной влагоемкости.

Общее время компостирования составило 30, 60, 90 сут. Образцы полимерных материалов и контрольный образец помещались на подложку из почвы и покрывались полностью слоем почвы, при этом обеспечивался постоянный доступ воздуха и нагрев воздуха в камере с образцами до 60 °С. Определение разрушающего напряжения при растяжении (σ) и относительного удлинения при разрыве (ϵ) проводили в стандартных условиях на испытательной машине AI-7000-M, снабженной компьютерной системой записи диаграмм растяжения.

В результате испытания композиций и исходных материалов были получены данные, позволившие судить о влиянии вводимой добавки на разлагаемость полимерных материалов. На рис. 3 представлены результаты испытаний прочностных свойств образцов в зависимости от содержания активатора разложения.

Как видно из приведенных данных, увеличение содержания добавки в полиэтиленовой композиции приводит к снижению прочностных характеристик как исходных пленок, так и пленок, подвергнутых разложению в почве. При этом увеличение концентрации добавки приводит к более резкому снижению прочностных свойств. Так, при 1,5 % добавки после 90 сут контакта с почвой прочностные показатели пленки снижаются примерно в два раза.

Следует отметить, что аналогичные результаты наблюдали в

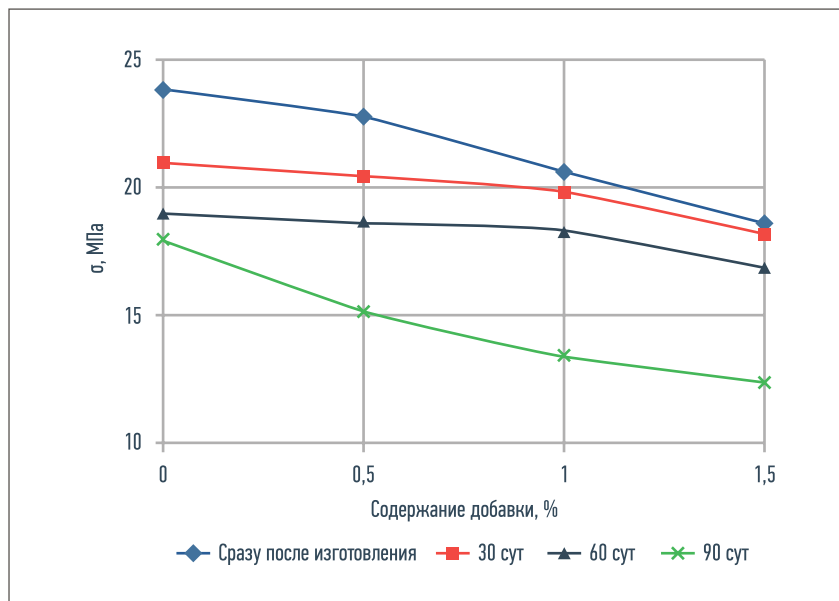


Рис. 3. Зависимость разрушающего напряжения пленок ПЭНП при растяжении от содержания добавки

плане изменения деформационных характеристик. Измерения проводились как в продольном, так и в поперечном направлении.

Проведенные исследования позволяют сделать вывод о перспективности использования модификаторов и добавок на основе ММТ для создания био-разлагаемых полиэтиленовых и полипропиленовых композиций. Применение подобных материалов для производства пластиковых деталей, упаковки и вспомогательных элементов с коротким сроком эксплуатации поможет не только сократить затраты на утилизацию отходов, но и заметно улучшить состояние почвенных слоев и водоемов вблизи объ-

ектов активного строительства. Опытный выпуск упаковочной тары и торцевых заглушек по заказу ПАО «Газпром» для применения при строительстве газопровода «Сила Сибири» начнется в середине 2017 г. ■



МЕТАКЛЭЙ

АО «МЕТАКЛЭЙ»

242500, РФ, Брянская обл., г. Карачев, ул. Карла Маркса, д. 15
Тел./факс: +7 (499) 969-81-30, +7 (4832) 2-38-92
E-mail: info@metaclay.com
www.metaclay.com

на правах рекламы

ЛИТЕРАТУРА

1. Грим Р.Е. Минералогия глин. М.: Изд-во иностранной литературы, 1959.
2. Sohn J.R., Kim J.T. Infrared Study of Alkyl Ketones Adsorbed on the Interlamellar Surface of Montmorillonite. *Langmuir*, 2000, Vol. 16, P. 5430-5434.
3. Sohn J.R., Lee S.I. Adsorption Study of Acetylacetone on Cation-Exchanged Montmorillonite by Infrared Spectroscopy. *Langmuir*, 2000, Vol. 16, P. 5024-5028.
4. Ding X., Henrichs S.M. Adsorption and desorption of proteins and polyamino acids by clay minerals and marine sediments. *Marine Chemistry*, 2002, Vol. 77, P. 225-237.
5. Yu Y.-H., Lin C.-Y., Yeh J.-M., Lin W.-H. Preparation and Properties of Poly(Vinyl Alcohol)-Clay Nanocomposite Materials. *Polymer*, 2003, Vol. 44, P. 3553-3560.
6. Farkas A., Dekany I. Interlamellar Adsorption of Organic Pollutant in Hydrophobic Montmorillonite. *Colloid and Polymer Science*, 2001, Vol. 279, P. 459-467.
7. Liao B., Song M., Liang H., Pang Y. Polymer-Layered Silicate Nanocomposites. 1. Study of Poly(Ethylene Oxide)/Na⁺ - Montmorillonite Nanocomposites as Polyelectrolytes and Polyethylene-Block-Poly(Ethylene Glycol) Copolymer/Na⁺ - Montmorillonite Nanocomposites as Fillers for Reinforcement of Polyethylene. *Polymer*, 2001, Vol. 42, P. 10007-10011.
8. Park S.-J., Seo D.-I., Lee J.-R. Surface Modification of Montmorillonite on Surface Acid-Base Characteristics of Clay and Thermal Stability of Epoxy/Clay Nanocomposites. *J. of Colloid and Interface Science*, 2002, Vol. 251, P. 160-165.