

*Московский
государственный университет
имени М.В.Ломоносова*



ИНЭОС

*Институт
элементоорганических соединений
имени А.Н. Несмеянова РАН*

«Жизненный цикл» полимерного материала: Текущее состояние, проблемы и перспективы



А.Р. Хохлов
А.А. Ярославов





Тема проекта

Номер соглашения: 075-15-2020-794
13.1902.21.0011

Фундаментальные основы создания безотходных производств полимеров и полимерных материалов с программируемым сроком службы, отвечающих современным экологическим требованиям (Полимеры будущего)

Руководитель: академик А.Р. Хохлов

Цель проекта

Программа проекта направлена на создание научных основ **НОВЫХ МЕТОДОВ СИНТЕЗА И РЕГУЛИРОВАНИЯ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ**, которые позволят в дальнейшем обеспечить эволюцию полимерной промышленности в сторону создания **экологически чистых производств и минимального воздействия на окружающую среду** как в процессе **эксплуатации**, так и в процессе **утилизации**, точнее – запрограммированной самоликвидации таких материалов после окончания срока службы.



ЖИЗНЕННЫЙ ЦИКЛ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ



2019 г. → в мире произведено 370 млн тонн пластика

1950 – 2015 гг. → в мире произведено более 8 млрд тонн пластика



Sci. Adv., 3 (2017) e1700782



! Очистка планеты от накопившегося мусора
Минимизация его распространения в будущем

**К 2050 г. → в мире будет
26 млрд тонн пластика**



Производство



Существующий рынок полимерной продукции представлен **ограниченным набором исходных полимеров** (для улучшения экономических и потребительских характеристик конечного продукта часто используют **комбинации полимеров**)



Маркировка полимеров для удобства распознавания и использования

- 01** PET (ПЭТ) – полиэтилентерефталат
- 02** HDPE (ПНД) – полиэтилен высокой плотности (*низкого давления*)
- 03** PVC (ПВХ) – поливинилхлорид
- 04** LDPE (ПВД) – полиэтилен низкой плотности (*высокого давления*)
- 05** PP (ПП) – полипропилен
- 06** PS (ПС) – полистирол
- 07** OTHER (O) – other (прочие); пластики, не включенные в предыдущие группы
- 09** ABS – смешанный пластик

В **Евросоюзе** только **четыре вида полимеров**



**полиэтилен,
полипропилен,
поливинилхлорид и
полиэтилентерефталат**



формируют **3/4**
полимерного рынка

Российский рынок изделий из пластика составляет 2-3% от мирового объема; около 15 % всех промышленных изделий в России изготовлены из пластмассы.



С одной стороны,

перед производителями ставится задача **повысить качество исходного сырья** (сортированных полимерных отходов) для переработки во вторичные полимеры. Это требует развития **«оптимизированного дизайна»**, который должен обеспечить технологическую реализуемость и экономическую привлекательность рециклинга.

В первую очередь это касается **упаковки** (контейнеры, бутылки, крышки, пленки и проч.), на долю которой приходится **от 30 до 50%** выпускаемых полимеров.

красители,
стабилизаторы,
пластификаторы,
модификаторы
и проч.

С другой стороны,

полимерные изделия часто содержат различные **трудноудаляемые добавки**, которые **ухудшают качество** образующегося вторичного сырья, что осложняет его переработку и повышает его стоимость

Стратегия оптимизированного дизайна предполагает

- (а) снижение до возможного минимума добавок, прежде всего токсичных,
- (б) использование полимеров одного вида или смесей, которые могут быть разделены на отдельные компоненты,
- (в) легкую идентификацию полимеров в смесях и композитах и т.д.

*Европейская стратегия по пластикам
(A European Plastics Strategy - 2018)*

Параллельно → поиск

(а) новых полимеров и полимерных материалов

(б) новых направлений использования известных полимеров

Безотходные технологии

замкнутого цикла без
органических растворителей,
дающие на выходе 100%-ный
полимер/изделие

Растворные технологии

получения продуктов через
смешивание водных
полимерных растворов

Пример безотходной технологии:

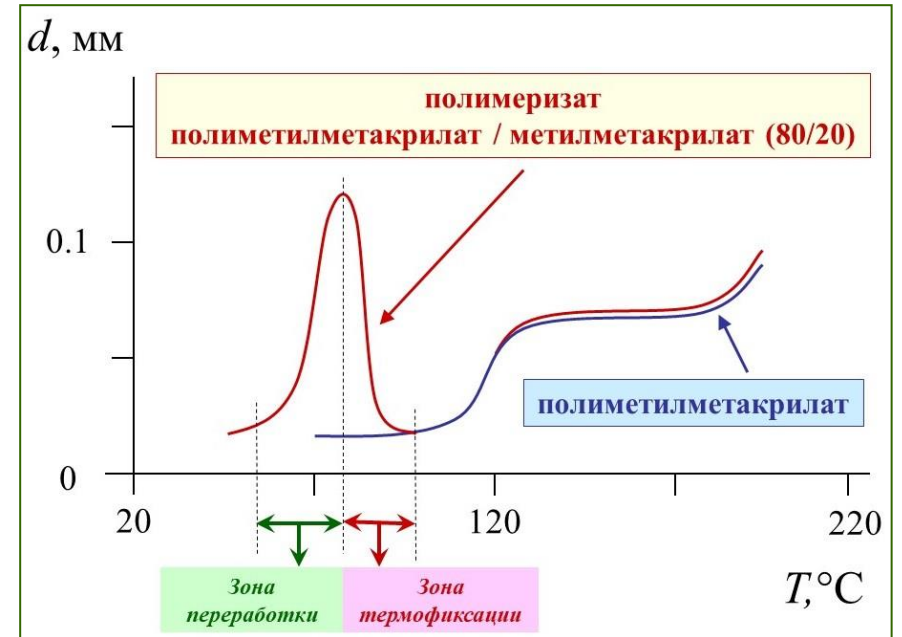
использование реакционноспособных прекурсоров – систем «полимер – мономер – инициатор» (ПМИ систем)

Типы ПМИ систем:

- полимеризаты с незавершенной конверсией, полученные блочной полимеризацией;
- растворы полимера в собственном и/или «чужом» мономере;
- продукты полимеризации в реакторе с конверсией ниже 100%.

Мономер в прекурсоре выполняет несколько функций:

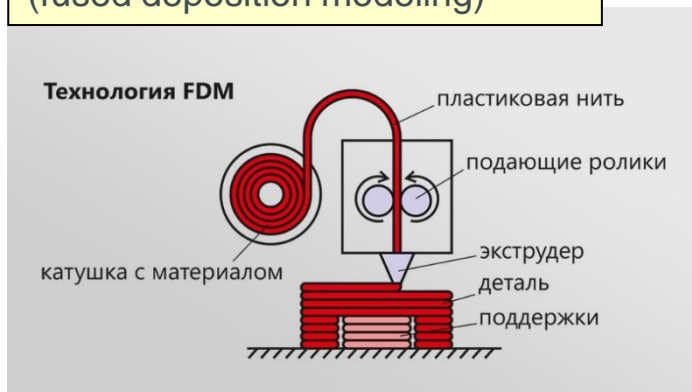
- (1) облегчает переработку композиции, что в традиционном варианте достигается введением пластификаторов, лубрикантов и т.п.,
- (2) обеспечивает направленное формирование структуры материала,
- (3) фиксирует сформированную структуру и конфигурацию изделия за счёт дополимеризации и полного исчерпания мономера



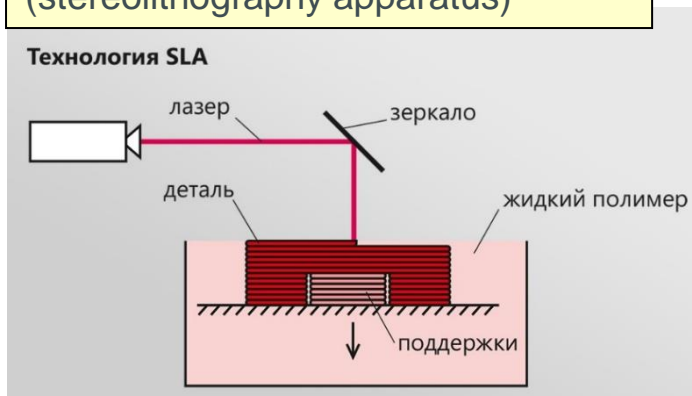
- «временная» **пластификация** полимеризата, определяющая снижение температуры переработки прекурсора;
- **термофиксация** структуры и конфигурации конечного изделия за счет дополимеризации мономера.

Пример безотходной технологии: 3D-печать или «аддитивное производство»

метод послойного наплавления
(fused deposition modeling)



устройство для стереолитографии
(stereolithography apparatus)



Создание **трехмерных объектов** путем последовательного нанесения слоев жидкого, порошкообразного или листового материала, в качестве которого часто используют термо- и фоточувствительные полимеры (полимерные смеси).

Фиксация формы готового изделия достигается отверждением расплавленного полимера или в ходе полимеризации жидкой смеси с участием фотоактивных компонентов.

В отличие от традиционных методов механического производства и обработки (фрезеровка, резка, сверление и проч.) 3D-печать **исключает стадии удаления лишнего материала**.

Пример растворной технологии:
получение **поликompлексных рецептур** из
водорастворимых комплементарных полимеров



Растворитель (вода) легко удаляется из полимерного раствора при испарении, когда поликомплексная рецептура используется в качестве **связующего сыпучих тел** (в том числе почв и грунтов), или совместима с биологической средой, в которой функционирует поликомплексный **носитель лекарственных веществ**.

Описанные подходы позволяют заметно расширить спектр продукции с использованием ограниченного круга исходных полимеров и/или мономеров, при этом **сократив или даже полностью исключив вспомогательные вещества**.

Минимальный набор исходных веществ,
их экологическая совместимость,
безотходность производственного процесса –
*перспективный подход при разработке технологии
синтеза полимеров будущего*

Эксплуатация



ПОЛИМЕРЫ



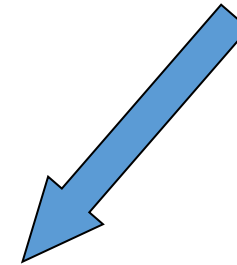
Внешние воздействия



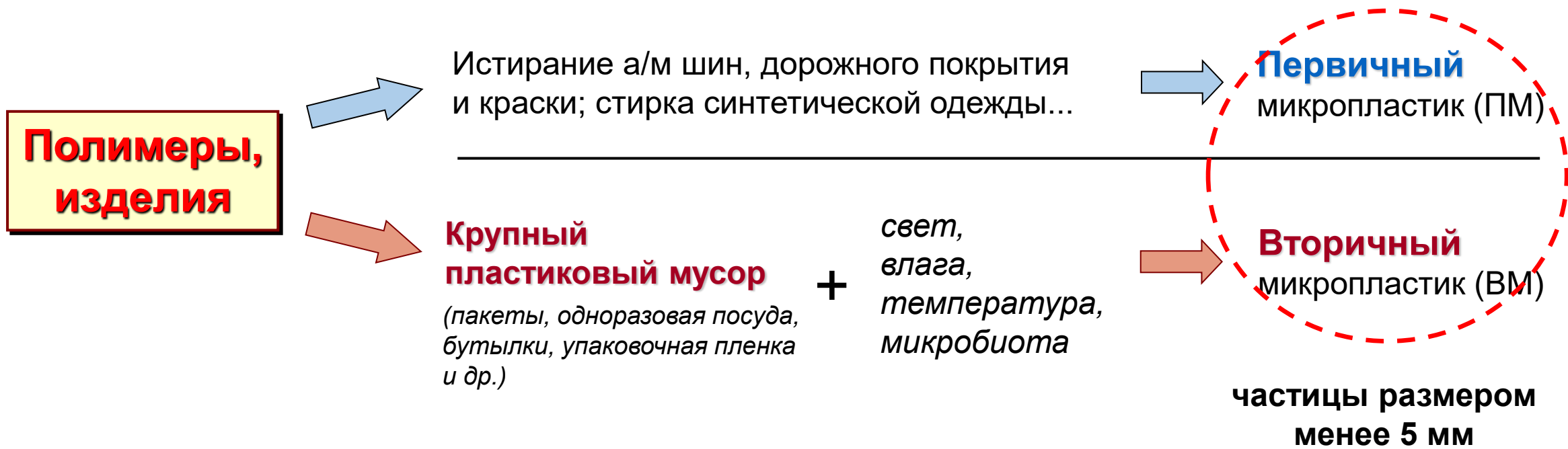
*деструкция
химическая модификация
загрязнение
механический износ
проч.*



**Изменение свойств
полимеров и
материалов**



Вторичное полимерное сырье может стать **непригодным** для производства некоторых изделий (например, медицинского и гигиенического назначения или контактирующих с пищей), что **закроет целые области** для использования переработанного вторичного сырья



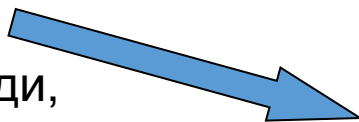
Вторичный/Первичный = 5-6 *Международный союз охраны природы (International Union for Conservation of Nature, IUCN)*

Микропластик –

мелкий твердый абразив; контактируя с мягкими тканями организма, он может их повредить;
искусственный адсорбент; он впитывает разные токсичные вещества, например, тяжелые металлы, полихлорированные бифенилы, пестициды и т.д.

Первичный микропластик + крупный пластик

дожди,
талые воды...



ежегодно в океан попадает
от **4,8 до 12,7 млн тонн** пластиковых отходов;
50% этой массы приходится всего на **пять стран**:
Китай, Индонезию, Филиппины, Вьетнам и
Шри-Ланку (отчет Еврокомиссии – 2019)

Источники загрязнения:

Прибрежная рыбалка

Промышленные отходы, которые выбрасываются в реки/моря/океаны

Бытовые отходы (вокруг Тихого океана живет почти половина населения планеты)

Портовые операции (на Тихоокеанском побережье расположены крупные морские порты)

Отходы от деятельности на водной поверхности (в том числе рыболовный промысел)

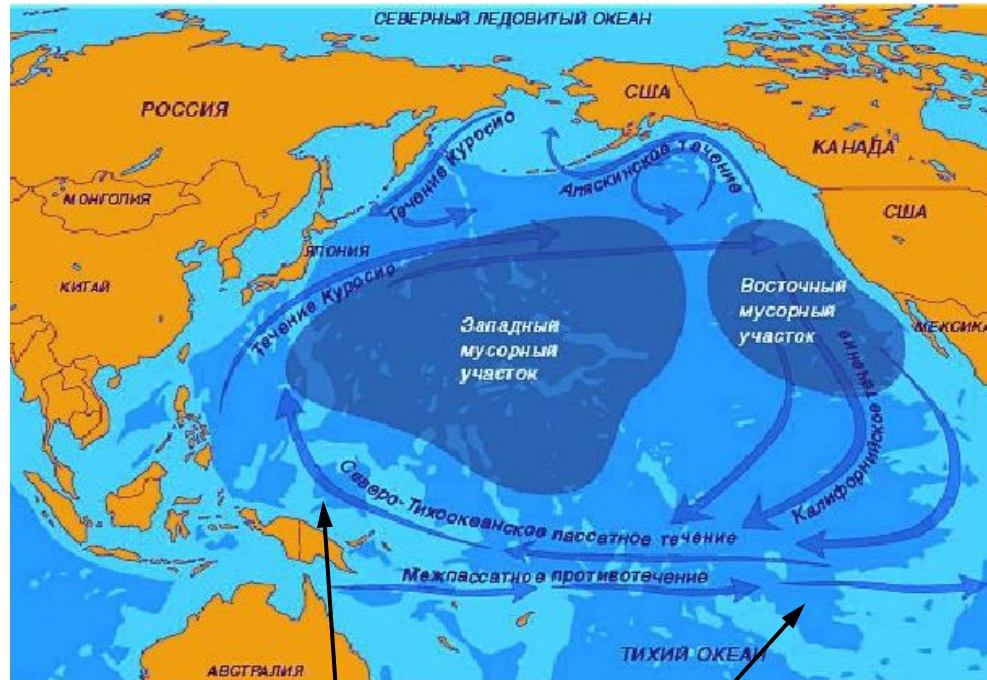
Природные катаклизмы (разрушают поселения и постройки и смывают обломки в океан)

Большое тихоокеанское мусорное пятно, или Восточный мусорный континент



Крупнейшее скопление мусора
в океане

расположен между
135 - 155° з.д. и 35 - 42 с.ш.



Поверхностные океанические течения

Точный **размер** мусорного континента неизвестен, приблизительная оценка дает величину **от 700 тыс. до 1,5 млн кв. км.** Континент может содержать **более ста миллионов тонн мусора**, некоторые оценки дают 350 млн тонн отходов.

Остров – «пластиковый суп»

с весовой долей микропластика около 8% и количеством таких частиц более 90%. Остров – мобильная система, в которой некоторые части могут отделяться, снова соединяться или уходить на глубину (до сотен метров); в придонные слои опускается до 70% попадающего в океан пластика.

Sci. Rep., 8 (2018) 4666



Большое тихоокеанское мусорное пятно: вид сверху (слева) и снизу (справа)

Решить проблему захламления мирового океана пластиком можно, если наладить систему сбора пластикового мусора на суше.

Если оставить систему сбора как есть, то объемы пластика, поступающего в океан, к 2040 году сократятся только на 7%, а в пластиковых отходах погрязнут почти 4 млрд человек.

Ограничение подвижности

Отравление

Недостаток солнечного света и кислорода

Мутации

Разрушение пищевых цепочек

Появление новой микробиоты

Опасность для человека (не доказано)

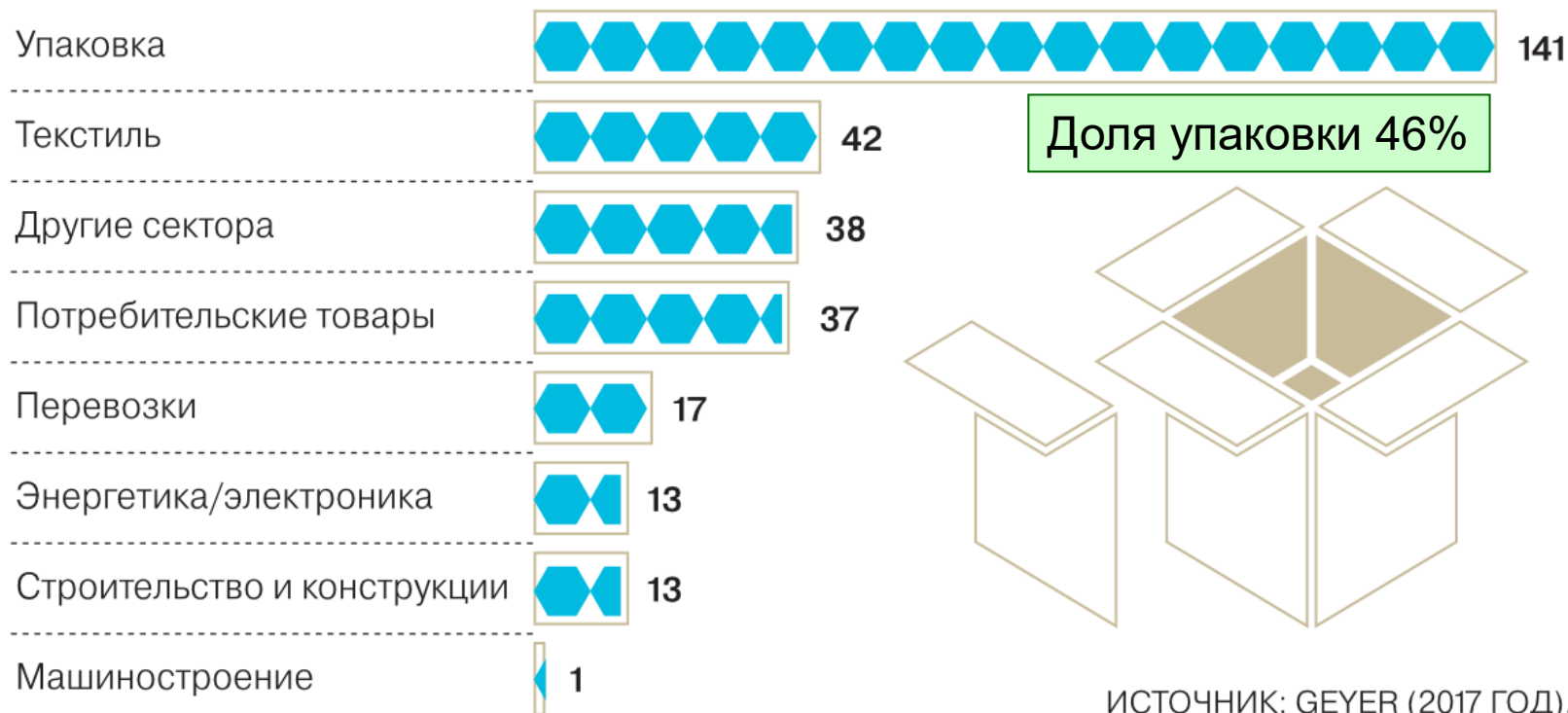


Утилизация



Экономика **полного замкнутого цикла** или "материальный поворот" (materials transition) зависит от эффективного использования мусора и повышения показателей его переработки

Отходы пластика в отраслях промышленности



ИСТОЧНИК: GEYER (2017 ГОД).

Три основных подхода к утилизации:

вторичная переработка
полимеров в новые продукты
(рециклинг)



использование полимеров в виде
топлива для получения энергии
(сжигание)



биологическое разложение
полимеров под воздействием
естественных причин
(захоронение)



Механический рециклинг

Раздельный сбор мусора

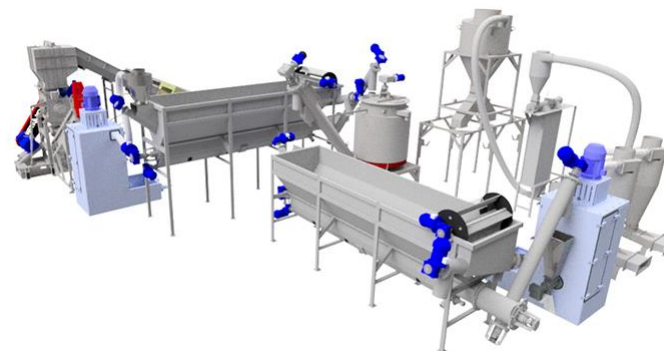


(Ручная) сортировка мусора



- Возможны **3-7 циклов переработки**. После этого уничтожение через сжигание/захоронение.
- Для рециклинга необходим **раздельный сбор** полимерного мусора и его последующая сортировка.
- Вторичный пластик **уступает исходному** из-за износа и старения в процессе эксплуатации.
- Проблемой является вторичная переработка **модифицированных полимеров и смесей полимеров**.
- Для изделий с **коротким сроком службы** следует использовать полимеры, дающие вторичное сырье с высоким потенциалом повторного использования. По этой причине Евросоюз отказался от использования **вспененного полистирола** для производства одноразовой посуды.

Линия по переработке



Химический рециклинг

переработка мусора
в сырье для производства полимеров
и нефтехимические продукты

Ключевые различия
между
механической и
химической
переработкой

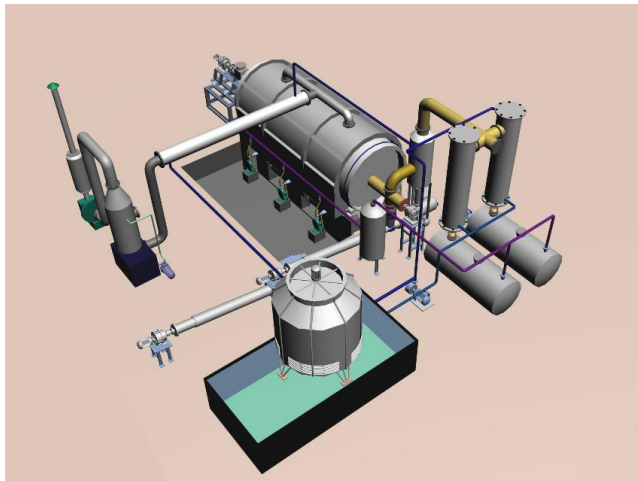
На долю химического рециклинга приходится менее 1% вторичной переработки пластиков

	СБОР	СОРТИРОВКА	ПОДГОТОВКА (очистка, измельчение, паллетирование)	ПЕРЕРАБОТКА (получение нового продукта)
Механический рециклинг MP	Затраты, связанные с доставкой мусора от точек сбора до точки переработки.	Требует тщательной сортировки и очистки поступающего сырья	25% потерь в процессе, полимеры могут перерабатываться повторно не более 3-7 раз	Получаемые продукты более низкого качества
Химический рециклинг ХР	Нет существенной разницы затрат для МР и ХР на этом этапе	Лояльней к смешанному сырью. Экономия на издержках	Теоретически пластики могут перерабатываться вторично без ограничений	В результате получаемый продукт может заново использоваться в продуктах с высокой добавленной стоимостью

Термический рециклинг

Пиролиз, или термическая деструкция – разложение исходного сырья (отходов пластика) в отсутствие кислорода.

Не требуется предварительная тщательная сортировка и очистка пластика. Термообработка ПММА позволяет получить исходный мономер.



Типичные продукты переработки пластмасс:

- сухой остаток (кокс);
- пиролизный газ;
- котельное топливо.

Сжигание

Экономически целесообразный процесс, полимеры являются высокоэффективным и высококалорийным топливом.

Первый в мире мусоросжигательный завод (МСЗ) появился в 1874 г. в Ноттингеме (Англия).

Первая в мире тепловая электростанция, работающая на энергии сжигаемого мусора, построена в Нидерландах в 1933 г.

Завод Шпиттелау, Вена (Австрия)



Эффективные фильтры удаляют из дыма тяжелые металлы, оксиды, кислоты, диоксины и другие токсичные вещества

Каждый год на МСЗ Шпиттелау уничтожается **250 тыс тонн** твердых бытовых отходов.

Тепло, выделяемое при сжигании мусора, идет на отопление более **60 000 квартир**.

Таким образом, МСЗ в Вене решает сразу две насущные проблемы – *отопление части жилых домов и экологичное уничтожение мусора.*

Один МСЗ мощностью 1 тыс. тонн в сутки фактически может устранить проблему мусора для города с населением 500 тыс. - 1 млн.

Количество МСЗ в мире приближается к 2 тысячам.

Мировые лидеры – Дания и Швейцария с уровнем сжигания ТБО **80%**.
В Японии он составляет **70%**;
в Швеции, Финляндии и Бельгии **50-60%**;
в Германии, Австрии, Франции и Италии **20-40%**;
в Великобритании и США **10%**.



В Европе функционирует более 400 МСЗ.

Большинство европейских МСЗ расположено во Франции (около **300**).

Захоронение

Полимеры/материалы, которые нельзя переработать и сжечь, вывозятся на полигоны для ТБО. На полигоны попадают разные отходы, не только полимерные.



Биогаз — газ, получаемый водородным или метановым брожением биомассы

Примерный состав сухого биогаза

Вещество	%
<u>Метан</u> , CH ₄	50–75
<u>Углекислый газ</u> , CO ₂	25–50
<u>Азот</u> , N ₂	0–10
<u>Сероводород</u> , H ₂ S	0–3
<u>Кислород</u> , O ₂	0–2
<u>Водород</u> , H ₂	0–1

«Пассивная свалка»:
постепенное проседание из-за уплотнения массы, вызываемой атмосферными воздействиями и тяжелой техникой



«Активная свалка»:
полигон – поставщик свалочного газа (биогаза), который используется как топливо

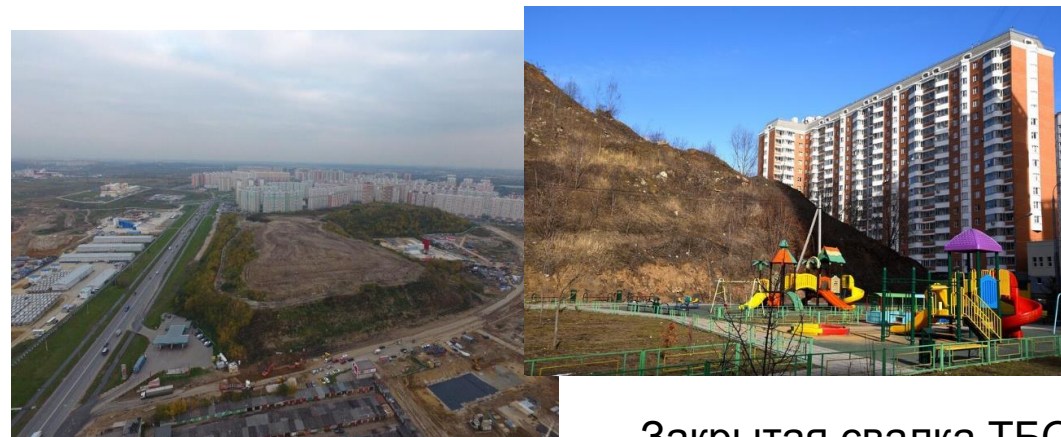
Жизненный цикл свалки завершается через 20-25 лет, после чего она подвергается рекультивации с последующим переводом территории в категорию сельскохозяйственных или лесохозяйственных, или рекреационных.



Парк имени Ариэля Шарона в Тель-Авиве на месте свалки площадью 800 гектаров

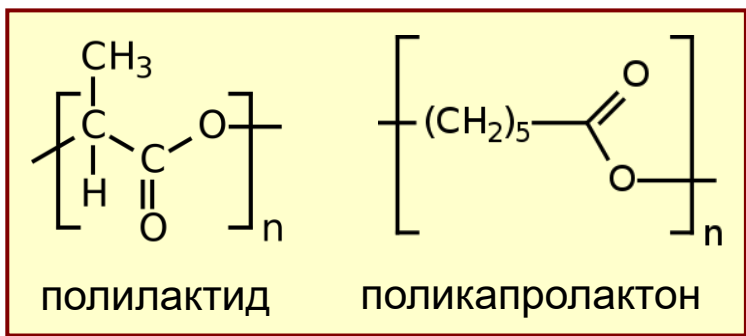


Парк Фрэшкиллс на острове Стетен-Айленд в Нью-Йорке на месте когда-то самого крупного в мире мусорного полигона



Закрытая свалка ТБО «Некрасовка», Московская область

Загрязнение окружающей среды можно уменьшить, если использовать **полимеры, способные разлагаться под действием простых природных факторов**



полилактид

поликапролактон

биоразложение протекает достаточно медленно даже в активных средах, например, в почве; для быстрого и количественного разложения нужны особые условия

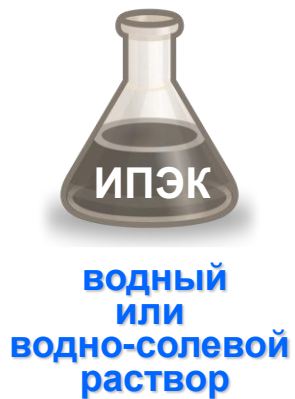
Смеси из биоразлагаемого и небiorазлагаемого полимеров деформируются быстрее, но они хуже перерабатываются, при этом снижается качество получаемых изделий и сохраняется возможность образования опасного микропластика

полилактид/полиэтилен

полилактид/полипропилен



Термин «биodeградация» часто используют как **маркетинговый ход**, порождающий у потребителя иллюзию быстрого и безболезненного поглощения полимера природной средой (при выбрасывании мусора на улицу)



СИПЭК:
Двухрастворная
рецептура

СИПЭК:
Однорастворная
рецептура в
присутствии соли

НИПЭК: Бессолевая
однорастворная
рецептура

**Противоэрозионное
действие**

**Связывание
тяжелых металлов**

**Сохранение воды в
почве**

**Повышение
плодородности
почвы**

**Сохранение
защитного
почвенного экрана**

**Придание биоцидных
свойств полимерно-
почвенному
покрытию**

**Создание
микропарникового
эффекта**

Производство

Эксплуатация

Утилизация



захоронение
сжигание

рециклинг



Спасибо !