

УДК 628.144:678

Получение безопасных материалов на основе поливинилхлорида

И. С. КУРЫНДИН*

** Курьиндин Иван Сергеевич, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук 199004, Россия, Санкт-Петербург, Большой проспект Васильевского острова, 31, тел.: (812) 328-68-76, e-mail: isk76@mail.ru*

Поливинилхлорид широко используется при изготовлении труб питьевого водоснабжения, изделий медицинского назначения и упаковки пищевых продуктов. В этих областях к применяемым материалам предъявляются особые требования — отсутствие вредного воздействия на контактирующие с ними среды. Представлен подробный анализ факторов, влияющих на получение и применение безопасных изделий на основе поливинилхлорида. Проведен анализ зарубежного опыта (США, Европа), где применение поливинилхлорида в десятки раз выше, чем в России. Главным выводом стало требование по недопущению введения в поливинилхлорид каких-либо токсичных и вредных добавок. В настоящее время наибольшая часть производимого в мире поливинилхлорида идет на производство жестких труб для питьевой воды. Основными их преимуществами перед трубами из других полимеров являются более высокая прочность, долговечность и микробиологическая устойчивость. Трубы из поливинилхлорида — это единственные полимер-

ные трубы, длительный срок эксплуатации которых реально доказан на практике, а не расчетным путем. В Северной Америке трубы из поливинилхлорида эксплуатируются уже более 40 лет и не потеряли свои эксплуатационные характеристики. Инновационные технологии модификации труб методом двухосной ориентации позволяют дополнительно повысить их прочность и жесткость, а также уменьшить толщину стенки, что снижает расход материала. Благодаря большому количеству производимых марок поливинилхлорида, которые безвредны при контакте с питьевой водой и пищевыми продуктами, повышенный интерес к этим полимерам начинают проявлять и в России. Отсутствие выделений вредных веществ из этих материалов контролируется органами санитарно-гигиенического контроля.

Ключевые слова: поливинилхлорид, водопроводные и канализационные трубы, переработка ПВХ, безопасность, утилизация отходов.

Введение

Синтетические полимеры быстро вошли в повседневную жизнь, а в некоторых областях стали поистине незаменимыми. По сравнению с металлами они обладают меньшей плотностью, более высокой эластичностью и химической стойкостью, им легче придать требуемую форму, процесс их переработки менее энергоемкий. Область применения полимерных материалов постоянно расширяется, поэтому к ним предъ-

являются дополнительные эксплуатационные требования.

Поливинилхлорид (ПВХ) является широко распространенным полимером, на основе которого получают множество разнообразных (от «жестких» до «мягких») материалов и изделий, используемых практически во всех отраслях народного хозяйства и в быту. По объемам потребления ПВХ занимает третье место после поли-

этилена и полипропилена. В качестве сырья для ПВХ используют хлор (57%) и нефть (43%), т. е. ПВХ менее зависит от нефтяного сырья, чем полиэтилен и полипропилен. Это особенно важно при ценообразовании: нередко сырье для ПВХ оказывается дешевле по сравнению с сырьем для полиэтилена или полипропилена.

К современным материалам, помимо функциональности, предъявляют требования по безопасности – отсутствие в процессе применения выделений токсичных и вредных жидких и газообразных продуктов. В связи с возрастающим спросом на материалы, используемые при контакте с пищевыми продуктами, питьевой водой, физиологическими средами и кожей человека, изделия из ПВХ, не выделяющие вредные вещества, занимают важное место. Современные технологии производства и используемые добавки успешно справляются с этой задачей.

Химическая формула ПВХ: $[-\text{CH}_2-\text{CHCl}-]_n$, где n – степень полимеризации. Поливинилхлорид не растворяется в воде, устойчив к воздействию кислот, щелочей, спиртов, минеральных масел [1]. Благодаря наличию атомов хлора ПВХ практически не горит. В зависимости от марки плотность ПВХ составляет 1340–1400 кг/м³. С точки зрения физиологического действия ПВХ, как химическое соединение, совершенно безвреден [2]. Вредное воздействие могут оказывать лишь продукты его разложения или добавки. Рассмотрим различные аспекты получения и безопасного применения ПВХ – от синтеза до утилизации.

Получение полимера

Исходным сырьем для производства ПВХ служит винилхлорид. Одним из способов синтеза винилхлорида является высокотемпературное хлорирование этилена. В промышленности этилен получают пиролизом жидких дистиллятов нефти или низших насыщенных углеводородов, хлор – путем электролиза раствора поваренной соли. В процессе полимеризации винилхлорида образуются макромолекулы ПВХ. Производство ПВХ с экологической точки зрения выгодно отличается от других полимеров, на его синтез расходуется меньшее количество энергии и нефтяного сырья.

Методы получения ПВХ классифицируют по способу синтеза: в массе (блочная полимеризация), эмульсионный, суспензионный [2]. В синтезированном полимере могут содержаться инициатор, остатки мономеров или полимеризационной среды. Химически чистый полимер, не загрязненный эмульгаторами, коллоидами и

другими соединениями, можно получить блочной полимеризацией. Однако этот метод из-за сложности отвода тепла, образующегося в процессе полимеризации, в промышленности практически не используется. Чистота ПВХ, полученного эмульсионным и суспензионным методами, зависит от качества проводимых filtrаций и сушки полимера. Главным недостатком эмульсионной полимеризации считается сложность удаления мыла и других добавок из готового продукта, а также его худшая по сравнению с суспензионным полимером перерабатываемость в жесткие и полужесткие изделия. Содержание посторонних примесей в суспензионном ПВХ незначительно. Полимер, полученный данным методом, имеет малую степень разветвленности, лучшую термо- и светостойкость, чем эмульсионный ПВХ.

Таким образом, высокая степень чистоты исходного полимера и его лучшая перерабатываемость характерны для суспензионных марок ПВХ. На сегодняшний день предпочтение отдается этим маркам, их доля в общем объеме производства ПВХ составляет 75–80%.

Синтезированные полимерные материалы, как высокомолекулярные соединения, в силу своей инертности являются экологически безопасными. Их негативное воздействие на окружающую среду обусловлено тем, что синтез химически чистого полимера, не содержащего остатков инициаторов, катализаторов, низкомолекулярных фракций или полимеризационной среды, связан с определенными трудностями. Например, полиэтилен низкого давления, который считают одним из самых безопасных материалов, может содержать следы катализаторов Циглера–Натта. Применение высокотехнологичных процессов полимеризации и включение в него стадий удаления примесей позволяют снизить их количество до допустимого уровня или полностью удалить.

Переработка ПВХ

Для получения материалов и изделий на основе синтезированного ПВХ готовят различные композиции, которые преимущественно перерабатывают через расплав. Следует отметить, что переработка ПВХ через расплав осуществляется при температурах, превышающих температуру его разложения. В состав композиций, в зависимости от условий эксплуатации, входят различные ингредиенты: пластификаторы, термо- и светостабилизаторы, красители, добавки (например, фунгициды, антистатика, осветлители), придающие специфические свойства компо-

зиции. Добавки, как правило, должны отвечать следующим требованиям: бесцветность, отсутствие запаха, нетоксичность, стойкость к экстракции водой, маслами, жирами и моющими средствами, а также к действию радиации, света, огня, плесени, низкая стоимость (по возможности). С точки зрения безопасности материала очень важно, чтобы все компоненты имели высокую степень связанности с полимерной матрицей, и в условиях эксплуатации при контакте с жидкостями состав композиции оставался неизменным.

Введение добавок при переработке не является уникальным для ПВХ. Аналогичные добавки, повышающие технологичность переработки и улучшающие стабильность и модифицирующие свойства полимеров, используют также для полиэтилена и полипропилена. Среди применяемых добавок встречаются такие, которые эффективны для конструкционных марок пластмасс и не используются для изделий, контактирующих с питьевой водой и пищевыми продуктами, ввиду их токсичности или вредного воздействия на окружающую среду. Необходимость введения стабилизаторов в полиэтилен вызвана тем, что при нагревании на воздухе он подвергается термоокислительной деструкции (термостарению), а под влиянием солнечной радиации — фотостарению.

Для стабилизации ПВХ и повышения устойчивости при переработке перед получением материалов или формованием изделий на стадии смешения непосредственно в полимер вводят термостабилизаторы [3].

Эффективное действие стабилизаторов ПВХ основано на их способности связывать хлористый водород и на повышении стабильности макромолекул, в первую очередь за счет разрушения присутствующих в исходных макромолекулах лабильных оксовинилхлоридных группировок [3]. Правильный подбор соответствующих стабилизаторов позволяет получать безопасные материалы.

Общемировая практика направлена на полное исключение из всех рецептур материалов на основе ПВХ токсичных и даже малотоксичных добавок, в частности на основе свинца, кадмия, бария. В силу запрета на использование в странах Евросоюза соединений свинца [Директивы RoHS (Restriction of Hazardous Substances Directive) 2011/65/EU и 2015/863/EU] наблюдается переход на экологически безопасные кальций-цинковые и безметаллические (т. е. на органической основе) стабилизаторы. Эти стабилизаторы повышают долговременную термо-

стабильность и погодостойкость материалов и используются для изделий, контактирующих с питьевой водой и пищевыми продуктами. С целью увеличения эффекта кальций-цинковые стабилизаторы применяют в комбинации с нетоксичными эпоксидными составами.

Применение изделий из ПВХ

Около 34% всего производимого в мире ПВХ идет на изготовление жестких и гибких труб и фитингов, в России этот показатель составляет лишь 3%.

На начало 2012 г. из всех производимых в мире пластиковых труб на долю трубопроводных сетей из ПВХ приходилось 55%. В США эта доля значительно превышает половину, в Европе составляет 30–40%, а в России к трубам из ПВХ только начинают проявлять повышенный интерес. Основными преимуществами труб из ПВХ является высокая стабильность их формы (жесткость), простота монтажа (соединение в раструб или склеивание), низкая горючесть и экологичность. Поскольку износ водопроводных систем в России составляет 70–80%, в ближайшее время ожидается существенный рост использования труб из ПВХ для напорных систем водоснабжения, канализации наружных и внутридомовых сетей, дренажных систем в дорожном строительстве и сельском хозяйстве. Ограничением использования труб из ПВХ является температурный режим, но в отличие от полиэтиленовых труб, рабочая температура которых ограничена 40 °С, температура труб из ПВХ не должна превышать 60 °С. Твердость труб из ПВХ способствует сохранению их исходной низкой шероховатости (гладкости поверхности) в процессе эксплуатации, в результате чего снижается количество отложений на поверхности (вплоть до полного отсутствия).

Трубы из ПВХ, как правило, характеризуются более высокой прочностью при разрыве (30–50 МПа) по сравнению с трубами из полиэтилена (20–38 МПа) и полипропилена (28–35 МПа). Кроме того, повысить прочность и жесткость труб из ПВХ можно с помощью их двухосной ориентации. Эта технология модификации механических характеристик полимерных материалов давно применяется при производстве упаковки пищевых продуктов, например пленок. Двухосно ориентированные трубы из ПВХ в настоящее время известны под маркой «Molecor» (Испания). Высокие деформационно-прочностные свойства двухосно ориентированных труб позволяют получать их с меньшей толщиной стенки. В результате при том же внешнем диа-

метре труб увеличивается их пропускная способность, снижается расход материала при изготовлении.

Ни один продукт в мире не производится без выбросов углекислого газа (CO_2), который образуется при потреблении энергии на протяжении всего жизненного цикла изделий — от синтеза до утилизации. Для количественной оценки выбросов CO_2 используют их относительные значения. Если выбросы от труб из полиэтилена за время жизненного цикла принять за 100%, то для обычных и двухосно ориентированных труб из ПВХ эта величина составит 99,6 и 80% соответственно. Таким образом, с точки зрения выбросов в атмосферу углекислого газа двухосно ориентированные трубы из ПВХ наносят наименьший вред.

В процессе длительной эксплуатации пластиковых труб благодаря низкой шероховатости их поверхности и отсутствию активных центров формирования твердой фазы практически не образуются бактериальные и минеральные отложения и, соответственно, не происходит зарастание сечения. Преимуществом труб из ПВХ перед трубами из полиэтилена и полипропилена является их более высокая микробиологическая устойчивость. Это объясняется тем, что процесс образования биопленки зависит от физико-химических условий в приповерхностном слое, и в силу более высокой гладкости стенок труб из ПВХ скорость потока жидкости в приграничных слоях оказывается существенно выше, чем в трубопроводах из других полимеров. Поливинилхлорид считается устойчивым к воздействию ультрафиолета (при длительном воздействии УФ-излучения наблюдается лишь осветление материала), в то время как трубы из полиэтилена под прямыми солнечными лучами стареют и становятся хрупкими. Применение ПВХ для изготовления канализационных труб целесообразно, так как полиэтилен не рекомендуется из-за меньшей стойкости к активным средам.

Трубы из ПВХ, также как из полиэтилена и полипропилена, химически стабильны к воздействию хлорированной воды с концентрацией гипохлорита натрия, соответствующей нормам, принятым для питьевого водоснабжения (СанПиН 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества»).

К настоящему времени накоплен большой опыт практического использования труб из ПВХ. Эти данные и специальные исследования санитарно-гигиенических характеристик по-

казали, что на протяжении всего процесса эксплуатации труб, изготовленных из марок ПВХ, разрешенных для контакта с питьевой водой, не происходит выделение токсичных соединений и не изменяются вкусовые качества воды при ее транспортировке [4; 5].

Следует отметить, что на сегодняшний день ПВХ является единственным полимером, для которого процессы старения изучены в реальных условиях, и срок эксплуатации определен не путем экстраполяции и расчетов, а на практике. В странах Европы трубы и фитинги из ПВХ используются с 1937 г., в США эксплуатируются системы, смонтированные более 40 лет назад. Исследования показывают, что все эти системы могут использоваться и далее без каких-либо ограничений.

К сожалению, в России применение труб из ПВХ для систем напорного водоснабжения недооценивается. Это связано с тем, что проектные и строительные компании предпочитают использовать трубы из полиэтилена низкого давления. Также недостаточно нормативных документов, регламентирующих порядок применения труб из ПВХ. С появлением технологий производства двухосно ориентированных труб из ПВХ ситуация на рынке может существенно измениться. С 1 января 2017 г. введен в действие новый национальный стандарт (ГОСТ Р 56927-2016) на трубы из ориентированного поливинилхлорида для водоснабжения. Этот стандарт позволит использовать трубы из ПВХ для водоснабжения без дополнительных процедур по согласованию.

По сравнению с требованиями к безопасности материалов, контактирующих с питьевой водой, более строгие требования предъявляются к изделиям из ПВХ медицинского назначения, главным из которых является соответствие токсикологическим стандартам. Поливинилхлорид прошел бесчисленное количество тестов, результатом которых стало принятие данного полимера большинством организаций здравоохранения в мире. Помимо химической инертности и стабильности ПВХ характеризуется биосовместимостью, что позволяет использовать его внутри человеческого тела, а также при контактах с кровью, биологическими тканями и фармацевтическими продуктами.

В пищевой промышленности ПВХ используют в виде обычных и термоусадочных пленок для упаковки продуктов, а также в качестве тары для хранения и транспортировки различных жидкостей. Прозрачные пленки из ПВХ пропускают до 90% коротковолнового и 10% длинноволнового

света. Для того чтобы не допустить вредного воздействия ПВХ на продукты, проводится обязательная проверка готовых упаковочных изделий на соответствие гигиеническим требованиям при условиях ожидаемой эксплуатации.

Современный экологичный материал — искусственная кожа, получаемая путем нанесения на тканую основу пленочного покрытия ПВХ. Она используется для изготовления одежды, обуви и галантерейных товаров. В достаточных количествах выпускают волокна из ПВХ, которые применяют для изготовления фильтровальных тканей и спецодежды. Производство волокон и искусственной кожи может служить подтверждением безопасности материалов на основе ПВХ для контакта с кожей человека.

Утилизация отходов ПВХ

С экологической точки зрения достаточно остро стоит вопрос утилизации изделий из ПВХ после окончания их срока эксплуатации. В настоящее время еще не обнаружены микроорганизмы, которые могли бы усваивать ПВХ, и полимер после попадания в землю или водоемы не разлагается в течение длительного времени. Сжигание отходов ПВХ и получение тепла, как это делается с другими полимерами, практически невозможно ввиду выделяющихся при горении трудноулавливаемых и вредных газообразных продуктов — диоксинов, хлороводорода и монооксида углерода. Дополнительные трудности утилизации обусловлены тем, что ПВХ может находиться в композиционных системах или в смешанных отходах.

Для упрощения сортировки отходов полимеров была разработана специальная международная маркировка — образованный стрелками треугольник с цифрой внутри. Цифра и расположенный под треугольником буквенный код указывают на тип полимера. Поливинилхлориду соответствует цифра 03 и обозначение PVC.

Наиболее перспективным способом выделения ПВХ из отходов является сортировка с использованием флотации и метода, основанного на выборочном растворении полимера. Извлеченный этими методами полимер используется как вторичное сырье для изготовления неот-

ветственных изделий или в качестве добавки к первичному полимеру.

Для утилизации отходов ПВХ применяется также пиролиз (термическое разложение), который осуществляют в две стадии. На первой стадии при температуре 250–300 °С происходит интенсивное дегидрохлорирование, хлористый водород улавливают и переводят в соляную кислоту. Вторую стадию проводят при добавлении других полимеров, например полистирола. При 320–420 °С из этой смеси полимеров в присутствии кислотного катализатора выделяют бензол, ксилол и нафталин [6].

Выводы

Безопасность материалов на основе ПВХ обусловлена многими факторами, которые включают метод синтеза, применяемые добавки, условия переработки и использования. К настоящему времени разработано множество марок ПВХ, которые могут применяться при контакте с питьевой водой и продуктами, а также для изготовления медицинских изделий. Отсутствие выделений вредных веществ из этих материалов контролируется органами санитарно-гигиенического контроля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пластмассовые трубы в строительстве. Справочник: Под редакцией Ромейко В. С., Шестопаля А. Н. — М.: Валанг, 1997. С. 10–20.
2. Энциклопедия полимеров: Под редакцией Каргина В. А. и др. Т. 1. — М.: Советская энциклопедия, 1972. 447 с.
3. Полимерные пленки: Под редакцией Абдель-Бари Е. М. — СПб.: Профессия, 2005. 352 с.
4. Померанцев Э. Г. Экологические проблемы производства, переработки, потребления и утилизации ПВХ // Пластические массы. 1995. № 2. С. 47–49.
5. Трубопроводы из поливинилхлорида. От питьевой воды до агрессивных сред // СтройПРОФИль. 2004. № 4-1-04.
6. Быстров Г. А., Гальперин В. М., Титов Б. П. Обезвреживание и утилизация отходов в производстве пластмасс. — Л.: Химия, 1982. 264 с.

Manufacturing nonhazardous polyvinylchloride-based materials

I. S. KURYNDIN*

* Kuryndin Ivan Sergeevich, Ph. D. (Physics and Mathematics), Senior Research Worker, Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences
31 Bol'shoi Ave. of Vasil'evskii Island, 199004, St. Petersburg, Russian Federation, tel.: +7 (812) 328-68-76, e-mail: isk76@mail.ru

Polyvinylchloride has been widely used in manufacturing drinking water pipes, medical devices and foodstuff packing. In these areas special requirements are imposed on the materials applied – the absence of harmful effect on the contact media. A detailed analysis of the factors effecting the production and use of nonhazardous polyvinylchloride-based materials is presented. The analysis of the international experience (USA, Europe) of the countries where polyvinylchloride is hugely more used than in Russia has been carried out. The main conclusion was the requirement of avoiding the addition of any toxic and hazardous substances into polyvinylchloride. At present most of polyvinylchloride produced in the world is used in manufacturing rigid pipes for drinking water. The basic advantages of these pipes compared to the pipes made of other polymers are higher strength, lifetime and microbiological persistence. Pipes made of polyvinylchloride are sole polymer pipes with long term operation actually proved in practice and not by calculations. In North America polyvinylchloride pipes have been in operation already for more than 40 years and have not lost their field performance. The innovative technologies of pipe modification by the biaxial orientation method provide for improving their rigidity and strength, as well as for reducing the wall thickness and saving the material consumption. Owing to the great number of polyvinylchloride trade marks in production that are nonhazardous in contact with drinking water and foodstuff the interest to these polymers has been growing in Russia too. The absence of harmful substances emission from these materials has been monitored by the sanitary and hygienic control authorities.

Key words: polyvinylchloride, water and wastewater pipes, PVC conversion, safety, waste utilization.

REFERENCES

1. *Plastmassovye truby v stroitel'stve. Spravochnik* [Plastic pipes in construction. Reference Guide. Under the editorship of Romenko V. S., Shestopal A. N. Moscow, Valang Publ., 1997, pp. 10–20].
2. *Entsiklopediia polimerov* [Encyclopedia of polymers: Under the editorship of Kargin V. A., et al. Moscow, Sovetskaia Entsiklopediia Publ., 1972, v. 1, 447 p.].
3. *Polimernye plenki* [Polymer films: Under the editorship of Abdel-Bari E. M. St. Petersburg, Professia Publ., 2005, 352 p.].
4. Pomerantsev E. G. [Environmental problems of PVC production, processing and utilization]. *Plasticheskie Massy*, 1995, no. 2, pp. 47–49. (In Russian).
5. [Polyvinylchloride pipelines. From drinking water to corrosive media]. *StroiPROFII'*, 2004, no. 4-1-04]. (In Russian).
6. Bystrov G. A., Gal'perin V. M., Titov B. P. *Obezvrezhivanie i utilizatsiia otkhodov v proizvodstve plastmass* [Decontamination and utilization of plastic industry wastes. Leningrad, Khimiia Publ., 1982, 264 p.].

Концерн GRUNDFOS вывел на рынок новые модели погружных горизонтальных мешалок AMD.05 и AMD.07 для взмучивания осадка на канализационных насосных станциях.



Мешалки AMD.05 и AMD.07 предназначены для обработки сточных вод: получения однородной суспензии жидкостей с низкой или средней вязкостью (до 500 мПа·с), а также взмучивания осадка в резервуарах.

Все наружные детали нового оборудования выполнены из нержавеющей стали, пропеллеры – из устойчивого к деформациям композита. За счет этого модели AMD.05 и AMD.07 могут применяться и для работы с агрессивными средами, например, в промышленности и сельском хозяйстве. Новые мешалки обладают такими преимуществами, как низкая стоимость, встроенная тепловая защита, кабель со штекерным электроразъемом и др. Оборудование устанавливается на глубину до 20 м и рассчитано на периодическую работу до 15 пусков в час.

Для заказа доступны модели AMD.05 мощностью 0,42 кВт и AMD.07 мощностью 0,59 кВт.

В 2015–2016 годах вышли обновленные мешалки и образователи потока SMD, SMG, SFG. Российское представительство GRUNDFOS предоставляет консультации в подборе мешалок. С помощью программного продукта CFD (компьютерного гидродинамического моделирования) специалисты помогут определиться с количеством и правильным расположением оборудования для его эффективной работы и во избежание образования застойных зон.

GRUNDFOS 

Пресс-служба ООО «Грундфос»
www.grundfos.ru