

## РАДИОЛИЗ КАК МОЩНОЕ СРЕДСТВО ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ

© 2020 г. А. В. Пономарев\*

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина Российской Академии наук,  
Ленинский просп., 31, Москва, 119991 Россия*

*\*E-mail: ponomarev@ipc.rssi.ru*

Поступила в редакцию 17.01.2019 г.

После доработки 17.01.2019 г.

Принята к публикации 27.12.2019 г.

Обзор посвящен применению ионизирующего излучения для переработки полимерных отходов, включая: использование радиолитических эффектов в сортировке пластиков; повышение сочетаемости пластиков с цементом, асфальтом и другими материалами; деструкция высокомолекулярных отходов, синтез многокомпонентных полимерных композитов; получение мономеров для синтеза традиционных и альтернативных пластиков; получение антиоксидантов; переработка неразделимых смесей природных и синтетических полимеров, и некоторые другие направления. Рассматриваются особенности радиационно-индуцируемых процессов сшивки, прививочной полимеризации, окисления, деструкции и высокотемпературной переработки при переработке полимерных отходов.

*Ключевые слова:* пластики, природные полимеры, отходы, радиолит, сортировка, сшивание, прививочная полимеризация, окисление, разложение, терморрадиолит

**DOI:** 10.31857/S0023119320030122

### ВВЕДЕНИЕ

Синтетические и природные полимеры широко используются в повседневной жизни в качестве конструкционных, отделочных и упаковочных материалов. Низкая стоимость, малый удельный вес, простота получения и легкость механической обработки способствуют их популярности и дальнейшему распространению. Большинство синтетических полимеров, включая термопласты, терморезистивные материалы и каучуки, создавались, чтобы быть прочными и долговечными. Однако обратной стороной долговечности и доступности полимеров стало накопление огромного количества трудно-перерабатываемых высокомолекулярных отходов [1]. В отличие от природных полимеров, пластмассы довольно трудно разлагаются под воздействием воздуха, влаги, света, перепада температур, микроорганизмов и других природных факторов.

Полимерные отходы зачастую представляют собой неразделимые или трудноразделяемые многокомпонентные композиции. Такие отходы представляют особую сложность для повторного использования. Попытки избавляться от полимерных отходов путем наращивания числа мусорных полигонов не встречают поддержки, поскольку такая практика ведет к долговременному изъятию

земель из рационального народнохозяйственного использования, а также порождает высокие уровни загрязнения земли, воздуха и окрестных водоемов. Большинство пластиков в природе и на мусорных полигонах постепенно распадаются на микрочастицы, наносящие вред экосистеме. Уничтожение полимерных отходов посредством мусоросжигательных установок также наталкивается на растущее общественное неприятие, поскольку сопряжено с выбросами токсичных газов, пепла и копоти.

На производстве и в быту наиболее распространены лигноцеллюлозы (ЛЦ), полиэтилен (ПЭ), полипропилен (ПП), поливинилхлорид (ПВХ), полиэтилентерефталат (ПЭТ), полиуретан (ПУ), полистирол (ПС) и текстильные волокна (ППА) – полиэфирные, полиамидные и акриловые. Их доля в объеме первичных полимеров составляет свыше 95% и, соответственно, они доминируют в составе твердых органических отходов (рис. 1). До 2015 г. в мире было выведено из обращения около 6.3 миллиарда тонн пластиков. Лишь 9% из них удалось повторно переработать, 12% было сожжено, а остальные 79% отправались на официальные мусорные полигоны или на стихийные свалки [1]. В частности, в океаны ежегодно попадает от 5 до 13 млн т пластмасс [1, 2]. За последние 20 лет про-

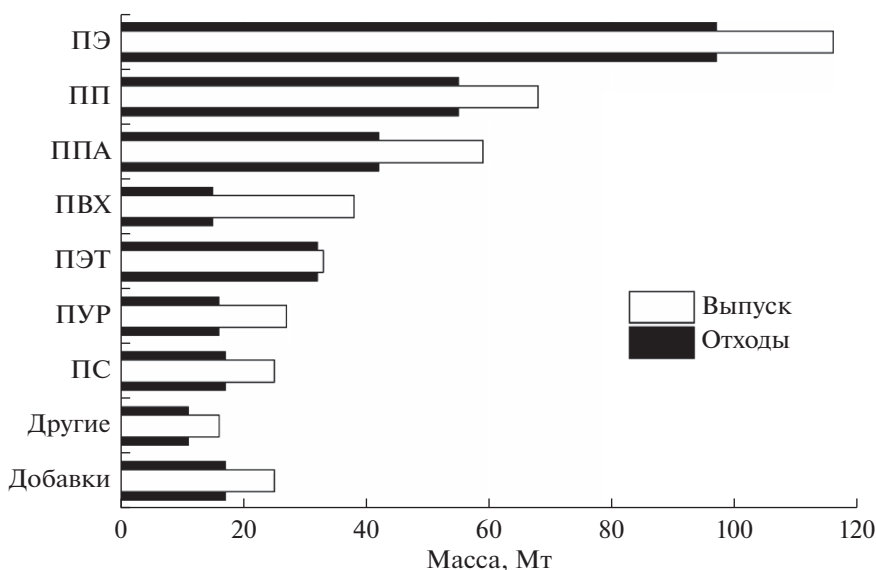


Рис. 1. Глобальный выпуск первичных пластиков и поток отходов в 2015 г. [1].

изводство пластиков увеличилось на 240%. Сохранение сегодняшних тенденций в обращении с отходами чревато увеличением нагрузки на свалки до 12 млрд т пластиков уже к 2050 г.

Выбывая из употребления, полимерные материалы не утрачивают первоначальной органической сущности и продолжают обладать ценными функциональными группами, калорийностью и многими другими полезными свойствами. Соответственно, сжигание и захоронение полимеров на свалках равносильно безвозвратным потерям энергии и сырья, затраченных на их первичное получение, и тем самым, обеднению сырьевых и энергетических источников для будущих поколений. В этой связи, повторное использование отработавших полимеров выглядит намного более рациональным экономическим и экологическим решением, чем их уничтожение.

Пути переработки полимерных отходов различаются в зависимости от их происхождения, состава и свойств [3]. Незагрязненный полимер, представляющий собой лом, отбракованный при пуско-наладочных работах и в производственном цикле, чаще всего не выбрасывают в отходы, а примешивают к исходному полимеру (первичная переработка). Смешанные полимерные материалы, бывшие в употреблении, зачастую нуждаются в механической переработке — сортировке, отделении от загрязнений, измельчении и гранулировании (вторичная переработка). Другой тип переработки предусматривает химическое преобразование (третичная переработка), в частности разрушение химических связей в полимерной цепи с получением продуктов меньшей молекулярной массы, включая олигомеры или мономеры. Когда вторичная переработка представляется

экономически невыгодной, полимерные отходы используются как топливо (четвертичная переработка), хотя такой вариант рассматривается как последнее средство, причем сопряженное с экологическими рисками.

С точки зрения повторного использования отработанных полимеров в качестве сырьевых ресурсов, химическое преобразование их состава и свойств выглядит наиболее предпочтительным, хотя и непростым, особенно ввиду высокой химической стойкости многих из полимеров. В этой связи возрастает внимание к радиационным технологиям. Они предоставляют разнообразные возможности модифицирования материалов путем контролируемого образования или разрыва химических связей и при этом отвечают основным принципам “зеленой” химии. Эффективность радиолитического преобразования особенно наглядно и всесторонне доказана именно в химии полимеров. Радиационные технологии послужили основой инновационных приемов модифицирования свойств полимеров, создания уникальных пластмасс и композитов, а также разложения ряда высокомолекулярных соединений [4, 5]. Соответственно, есть смысл взглянуть на мощный потенциал радиационных технологий в свете глобальной проблемы переработки полимерных отходов. Перспективность радиационных технологий в приложении к этой проблеме уже является предметом рассмотрения в международных организациях. В частности, Международное Агентство по Атомной Энергии посвятило радиационной переработке отходов специальные совещания в 2018 и 2019 г. Данная статья сфокусирована на наиболее актуальных направлениях использования радиолитического преобразования полимерных отходов.

### РАДИОЛИТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ДЛЯ СОРТИРОВКИ ПЛАСТИКОВ

Новые технологические подходы напрямую зависят от качества сепарации разных типов полимеров друг от друга, т.е. от сортируемости полимерных отходов. Раздельный сбор мусора, а также его сортировка на мусорных полигонах, пока еще не получили достаточного развития. Вместе с тем, непреднамеренное смешивание отходов разных полимеров может негативно влиять на свойства получаемых из них продуктов. В частности, большинство пластмасс несовместимы друг с другом в расплавах. Соответственно, реэкструзия таких смесей приводит к продуктам с пониженными механическими характеристиками. Например, полимолочная кислота (ПМК) зачастую неотделима от ПЭТ, а даже небольшие примеси ПМК в потоке ПЭТ могут негативно влиять на свойства вторичного полиэфира [6].

Полимерные отходы на свалках зачастую представляют собой смесь различных пластиков, где преобладают ПЭ и ПП [7]. В частности в Европейском Союзе, смесь этих полиолефинов составляет около 50% всех полимерных отходов. Смешанную фракцию ПЭ и ПП можно легко отделить от других пластиков с помощью флотации или гидроциклонов. Однако дальнейшее отделение ПЭ и ПП друг от друга затруднительно, поскольку их плотности весьма близки. Формы отходов ПЭ и ПП очень разнообразны. Эти пластики часто модифицируются различными наполнителями или входят в состав композитов. Все это не позволяет использовать автоматизированные методы сортировки, основанные на инфракрасной спектроскопии [8] или трибоэлектрическом эффекте [9].

Однако облучение смесей ПЭ и ПП ускоренными электронами предоставляет возможность для их электростатической сепарации. Времена жизни зарядов, захваченных в облучаемых ПЭ и ПП, существенно различаются (рис. 2) – сохранение зарядов в ПП значительно длительнее по сравнению с ПЭ. Разное время жизни зарядов согласуется с разницей в температурах стеклования этих полиолефинов и, соответственно, с разницей в подвижности сегментов их полимерных цепей.

Метод электростатической сепарации, основанный на разной стабильности захваченных зарядов в ПЭ и ПП, был успешно испытан [9–11] на примере смесей полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) и ПП. Показано, что разные концентрации добавок (пигменты, антистатики), наполнителей (антитиперы, тальк, мел) и поверхностных загрязнений (яичный белок, молоко, смеси сахара и масла) не ухудшают электростатического разделения облученных смесей ПЭ и ПП [11]. Такая сортировка может быть реализована с использованием ком-

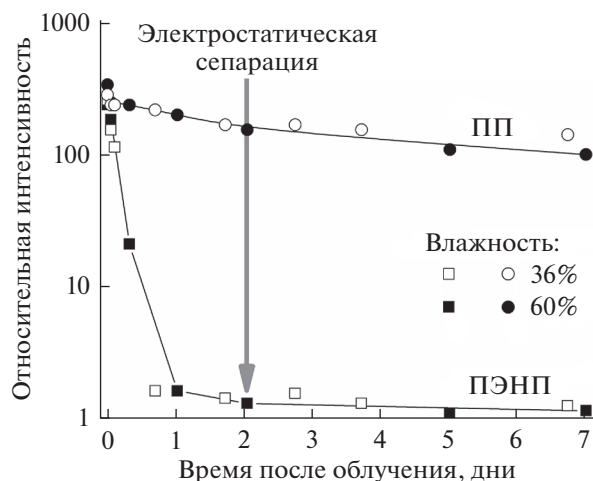


Рис. 2. Зависимость числа захваченных зарядов от времени после электронно-лучевой обработки ПЭНП и ПП при влажности воздуха 36 и 60% (25°C, 7.5 кГр, 0.6 МэВ) [11].

пактных и недорогих электронных ускорителей, доступных для малых и средних предприятий при низких инвестиционных затратах.

Другое перспективное направление в разработке методов сортировки пластиков может основываться на их радиолитическом окислении. В результате окисления изменяется гидрофильность частиц пластиков и, соответственно, их флотуемость [12]. Этот эффект может быть полезен для совершенствования методов разделения полимеров посредством флотации или гидроциклонов.

### ИММОБИЛИЗАЦИЯ ПЛАСТИКОВ В СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Создание прочных композиционных материалов с включением в них пластиков рассматривается в числе важных прикладных задач радиационной химии [4]. Особый интерес вызывают крупнотоннажные материалы, которые могли бы использоваться при строительстве [13]. В принципе, отработавшие пластики могут включаться в состав песчаных и гравийных подложек, в цемент и асфальт, а также служить основой полимерных матриц для формирования бетонных и железобетонных изделий.

Строительство автодорог и бетонных сооружений потребляет колоссальное количество материалов. В частности, бетон является самым популярным материалом, производимым человеком. Его ежегодное глобальное производство составляет около 30 млрд т. На приготовление бетона каждый год расходуется около 4 млрд т цемента. Причем цемент – энергоемкий материал, при получении которого производится около 9% миро-

вого выброса углерода (третий по значимости источник выбросов  $\text{CO}_2$ ). Один из перспективных способов снижения воздействия цементных производств на окружающую среду может состоять в замене части цемента другими добавками, например, отработавшими пластиками [13, 14].

При условии качественной сортировки, большинство пластиковых отходов, непригодных для резкструзии и химической переработки, могли бы быть перенаправлены в дорожное строительство или в производство цемента/бетона, и целиком поглощены этими отраслями. В случае неконструкционных применений, уровень замены естественных заполнителей на пластик может достигать 25% [15]. Благодаря существенно более низкой теплопроводности, включения пластика могут улучшать теплоизоляционные свойства строительных смесей и бетона [16, 17]. Включения ПЭТ могут улучшать прочность бетона на изгиб, ударопрочность и обрабатываемость [18–20].

Вместе с тем, включение пластиковых отходов в бетон чревато снижением его механической прочности из-за гидрофобности пластиков и их слабого взаимодействия с компонентами бетона. Этот эффект может быть устранен путем предварительного облучения пластика. Например, показано, что включение облученных нейлоновых и полипропиленовых волокон, существенно улучшает механические свойства бетона [21, 22]. Радиационно-окислительное модифицирование поверхности добавляемого пластика, приводит к увеличению прочности бетона на сжатие по сравнению со случаем использования необлученного пластика. Например, прочность на сжатие для образца с облученным ПЭТ на 20% выше, чем с необлученным. Облученный пластик изменяет наноструктуру фазы  $\text{C-S-N}$  и кристалличность образца. Увеличение прочности на сжатие объясняется когезионными силами между поверхностью радиационно-модифицированного пластика и продуктами гидратации цементной матрицы, что способствует зарождению новых молекул  $\text{C-S-N}$  и увеличению эффектов молекулярного трения [13]. Вышеописанный подход позволяет безопасно сохранять полимерные отходы в бетоне или асфальте, одновременно улучшая свойства этих материалов и сокращая глобальные выбросы углерода.

### ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

В зависимости от радиационной стойкости, полимеры делятся на преимущественно деградирующие и преимущественно сшивающиеся [4]. К преимущественно деградирующим полимерам относятся полиизобутилен, поливинилиденхлорид, политетрафторэтилен (ПТФЭ), полиметилметакрилат, поли- $\alpha$ -метилстирол, бутилкаучук, целлюлоза и некоторые другие. Расщепление характерно для полимерных цепей с четвертичными

атомами углерода. Большинство полимеров с эфирной связью  $\text{C-O}$  в их основной цепи также разрушаются под действием излучения. Соответственно, отходы данных полимеров могут перерабатываться путем их радиационного разложения на более мелкие фрагменты. Облучение на воздухе, сопровождающееся радиационным окислением, в большинстве случаев также способствует расщеплению полимерной цепи. Даже поверхностное радиационное окисление полимера на воздухе благоприятствует его последующей деградации [12, 23].

Одним из наиболее удачных объектов радиационной деградации является ПТФЭ (или тефлон) [24, 25]. Первичный тефлон обладает рядом исключительных свойств – устойчивостью к высоким температурам, химической стабильностью и низким коэффициентом трения [26]. Его очень трудно измельчать. Долговечные фторуглеродные эластомеры востребованы в автомобильной, судостроительной, аэрокосмической, нефтяной и химической промышленности в виде различных уплотнительных колец, прокладок и коннекторов. Однако долговечность ПТФЭ проявляется и на свалках – он способен противостоять воздействию окружающей среды более 500 лет.

Облучение ПТФЭ в присутствии кислорода приводит к поверхностному образованию перфторкарбоновых кислот, пригодных для использования в качестве поверхностно-активных веществ и отделочных материалов для тканей [23, 27]. В объеме материала, радиолит существенно увеличивает кристалличность и хрупкость ПТФЭ, а также снижает температуру плавления [24, 25]. Улучшается формемость облученного ПТФЭ по сравнению с исходным материалом [23]. Эти эффекты являются следствием формирования более коротких полимерных цепей. Соответственно, облученный ПТФЭ гораздо более пригоден для измельчения [24, 25]. Из него получают очень тонкие порошки (табл. 1). Частицы размером около 5 мкм находят применение в лакокрасочной промышленности. Частицы размером 10–18 мкм подходят для приготовления масел и смазок. Наконец, частицы размером 34–44 мкм могут служить наполнителями для получения термостойких композитов. Более половины микропорошков ПТФЭ в мире производятся с помощью крупных промышленных электронно-лучевых установок. Тонкий порошок ПТФЭ весьма востребован и его рыночная цена очень высока, что делает радиационную переработку отходов ПТФЭ очень привлекательной [23].

Другим востребованным направлением является радиационная деградация отработавшей автомобильной резины [23, 28]. Мировое производство шин превысит 19 млн т в 2019 г., и ожидается дальнейший рост на 3–4% в год. Это огромное количество материала появляется в виде отходов

уже через 2–4 года после первичного производства. Вместе с тем, многие вещества, входящие в состав резины, почти не изменяются за время ее эксплуатации. Поэтому целесообразно регенерировать эти вещества для их повторного использования. Шины представляют собой сшитые материалы, поэтому их переработка довольно трудна [29]. Большинство технологий переработки резины предусматривают измельчение шин. Получаемая крошка может добавляться к сырым резиновым смесям. Она может выступать в качестве энергопоглощающего компонента в термопластичных и термореактивных полимерах, а также может использоваться как добавка в асфальт или битум.

Радиационная переработка основывается на деструкции бутилкаучука (при дозе ~100 кГр). Его молекула состоит из мономерных звеньев изобутилена и изопрена. При действии излучения изопреновые звенья разрушаются [30]. Радиационная деградация улучшает пластичность резиновой крошки. Полученный регенерат может использоваться в качестве 10–15% добавки к различным сырым резиновым смесям [4, 31, 32]. В частности, облученные отходы смешивают с натуральной резиной или мономерами для производства кровельных листов [33].

Радиационная окислительная деградация может использоваться при переработке отходов эпоксидной смолы. Для ускорения деградации и снижения энергозатрат, смолу предварительно выдерживают в водном растворе перекиси водорода (рис. 3). Аналогичный процесс может быть использован при переработке композитов на основе эпоксидной смолы, армированных углеродными волокнами [34].

Радиолиз перспективен при переработке целлюлозных отходов с целью получения продуктов с более низкой молекулярной массой и пониженной кристаллическостью [35]. Радиолитическая деградация облегчает переработку целлюлозосодержащих отходов в глюкозу, дрожжи [4], а также в биоэтанол [36]. Облучение древесной щепы на воздухе при дозах 5–20 кГр удлинит срок ее хранения (за счет инактивации микроорганизмов) и на ~10% увеличивает выход целлюлозы при последующей традиционной варке [4]. При облучении клеточные стенки материала теряют свою целостность из-за деструкции микрофибрилл. Поверхность приобретает повышенную пористость (рис. 4) и становится шероховатой. Увеличивается средний объем пор и их удельная поверхность [34]. С ростом поглощенной дозы облегчается перенос продуктов радиолитического распада. Эти изменения упрощают последующий ферментативный гидролиз за счет увеличения доступности внутренних волокон для ферментов [37, 38]. Обработка мощными электронными пучками

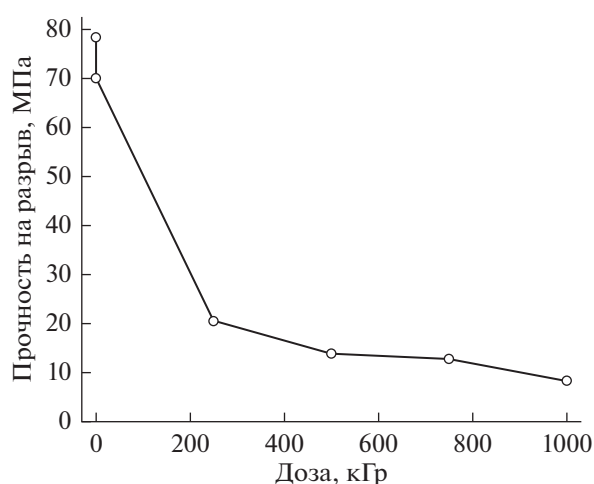
**Таблица 1.** Размер частиц облученного ПТФЭ (200 кГр) после измельчения [24]

Фракция	Размер, мкм	%
1	5	20
2	10	35
3	18	58
4	29	80
5	34	95
6	44	100

может стать простым, энергетически эффективным и экологически чистым решением для переработки огромных объемов целлюлозных отходов в низкомолекулярные продукты с высокой добавленной стоимостью [34, 35].

### ПОЛУЧЕНИЕ МУЛЬТИКОМПОНЕНТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Большинство первичных полимеров являются несовместимыми друг с другом. Их взаимной растворимости или гомогенному смешению препятствуют большие различия в химических и структурных свойствах. Зачастую попытка формования расплавленной смеси двух разных полимеров оборачивается образованием двух отдельных фаз с очень плохими механическими свойствами. Радиолиз дает возможность осуществлять прививку и преднамеренное поверхностное окисление, что обеспечивает совместимость различных полимеров и наполнителей друг с другом. Кислород преобразует свободные радикалы, образующиеся на поверхности, в различные типы окисгенирован-



**Рис. 3.** Соотношение между поглощенной дозой и прочностью на разрыв эпоксидной смолы до и после набухания в 30% водном растворе перекиси водорода [34].

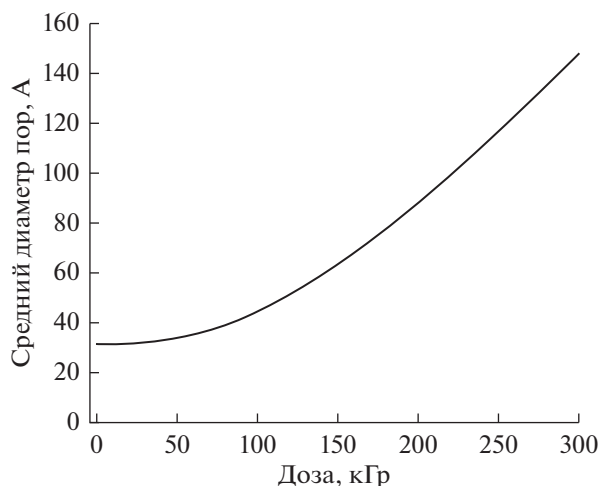


Рис. 4. Зависимость среднего диаметра пор в целлюлозе от поглощенной дозы [34].

ных частиц, что делает поверхность более полярной и гидрофильной. Поэтому радиационно-стимулируемое окисление является очень удобным методом для улучшения совместимости некоторых пар полимеров [23].

Радиолиз пригоден для получения высокопрочных термопластичных эластомеров из отходов полиолефинов (ПП или ПЭ) и вторичного каучука, извлекаемого из отработавших шин (ВКШ). Благо-

даря электронно-лучевой стабилизации межфазного взаимодействия, материал, получаемый из ПП и ВКШ, может выдерживать многократную переработку без ухудшения механических характеристик (рис. 5) [39]. Показано, что предварительное облучение эффективно модифицирует поверхность ВКШ и тем самым улучшает его совместимость с полиолефиновой матрицей [29]. В материале, составленном из отходов ПЭНП и ВКШ, облучение (75 кГр) позволяет увеличивать прочность на растяжение. Важной функцией радиолиза также является деструкция ВКШ, что позволяет уменьшать размер частиц и, соответственно, получать более качественные эластичные материалы на их основе [29]. Радиолиз при дозе около 200 кГр на воздухе дает возможность получать композит на основе отходов углепластиков, ПЭВП и резины [25].

Отходы ПП и ПУ при добавлении стирола могут быть преобразованы радиационным способом в гидрофобный изоляционный строительный материал, термостабильность которого более чем в 4 раза выше по сравнению с ПП [40]. Облучение при дозах до 150 кГр позволяет получать композит на основе изотактического ПП и ПЭНП, который может применяться в дорожном строительстве [41]. Метод радиационной прививочной полимеризации перспективен с точки зрения получения функциональных адсорбентов и катионитов из отходов натуральных и синтетических полимеров [23, 42]. Прививка метакриловой кислоты

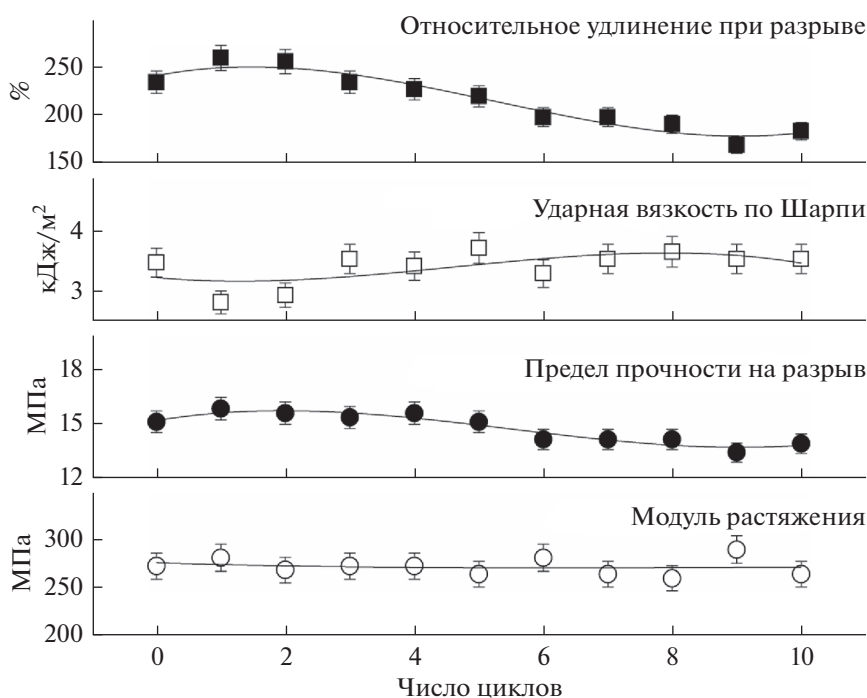


Рис. 5. Изменение прочностных характеристик для смеси частиц ВКШ и ПП (50/50), модифицированных в присутствии дитриметилпропан-тетраакрилата при дозе 40 кГр, в зависимости от числа циклов повторной переработки [39].

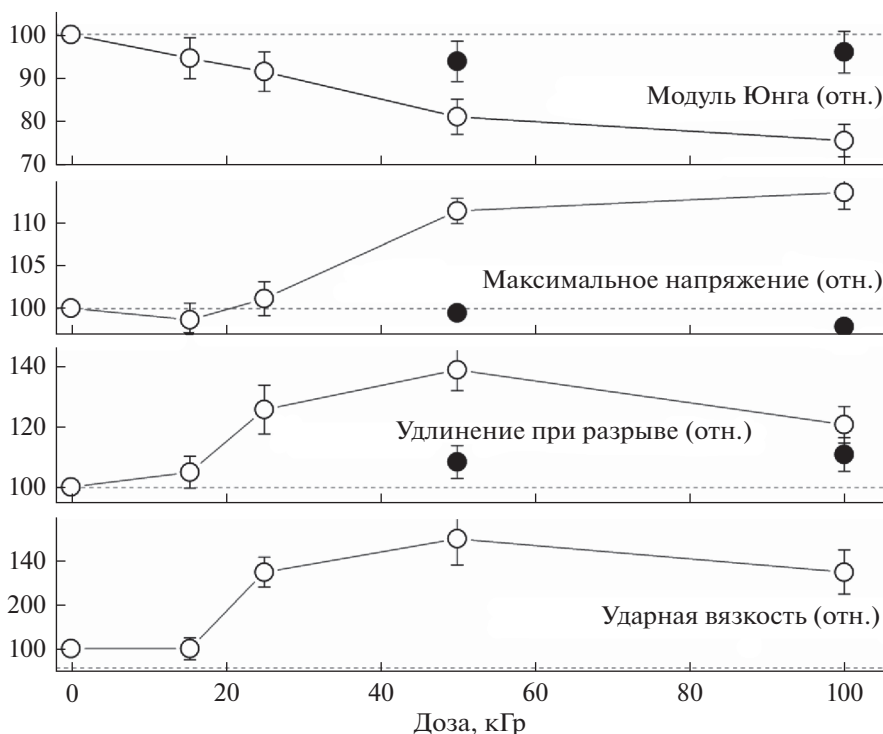


Рис. 6. Механические свойства смеси ПЭВП/ВКШ (50/50) – черные кружки соответствуют облучению после литья под давлением, белые кружки соответствуют облучению до литья под давлением [46].

к смолам на основе стирол-бутадиен-стирольного каучука позволяет получать связующие для производства асфальтовых дорожных покрытий [23, 43]. Радиационно-индуцированная функционализация или окисление порошка ПТФЭ с образованием метакрильных, гидроксильных или карбоксильных групп позволяет осуществлять последующее химическое связывания ПТФЭ с различными матричными полимерами. Радиационное окисление ПЭВП улучшает его совместимость с органическими наполнителями и приводит к повышению ударной вязкости получаемых композитов [23].

Известно, что радиационное внутримолекулярное и межмолекулярное сшивание полимеров существенно улучшает их механические и термические свойства [4]. Ионизирующее излучение позволяет проводить процесс ковалентного связывания молекул двух или нескольких полимеров, отличающихся структурой и свойствами. Эффект сшивания может использоваться и для переработки смешанных полимерных отходов [23, 44, 45]. Однако результат в дисперсных смесях полимеров может быть различным в зависимости от радиационной стойкости сочетаемых полимеров. Например, в системе ПЭ/резина, сшивание может происходить как в объеме, так и в дисперсной фазе. В системе ПЭ/ПП сшивание будет преобладать в объеме ПЭ, но в дисперсной

фазе ПП будет доминировать разложение. Ключевым условием успешной гомогенной экструзии получаемого полимерного материала является правильный подбор дозы [23]. Другим важным условием, влияющим на свойства конечного продукта, является последовательность смешения и облучения. Например, для смеси ПП/ПЭ (80/20), литье под давлением с последующим облучением обеспечивает более высокие механические свойства продукта по сравнению с последовательностью: облучение с последующим литьем под давлением (рис. 6) [46]. Таким образом, прогнозирование совокупного эффекта облучения в полимерных смесях на основе результатов облучения чистых полимеров зачастую является непростой задачей.

Свободные радикалы, образующиеся на поверхности основного полимера, инициируют реакции прививочной сополимеризации в присутствии винилового мономера непосредственно во время облучения или после завершения облучения [4, 23, 47]. В смесях отработавших полимеров, радиационное сшивание можно стимулировать путем добавления полифункциональных мономеров, например, таких как триметилпропантриметакрилат, триметилпропантриакрилат, триаллилацианурат, триаллилизоцианурат, диметакрилат этиленгликоля и т.п. [48, 49].

## РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ

Радиолитическое расщепление химических связей в полимерной цепи и конформационная изменчивость образующихся макрорадикалов усиливаются при нагревании. В результате меняется ассортимент легких продуктов радиолитического расщепления и увеличивается их выход. Радиационно-термическая обработка дает энергетический выигрыш за счет инициирования или интенсификации цепного разложения макрорадикалов и пероксидов [4, 35]. Соответственно, радиационно-термические эффекты могут быть использованы на практике для переработки полимерных отходов, в том числе терморезистивных и сшитых пластмасс.

Термохимическая конверсия (пиролиз) отработанных полимеров в топливо и химические реагенты рассматривается среди весьма рациональных способов обращения с отходами [49–54]. Однако пиролиз полимерных отходов весьма энергозатратен, прежде всего, из-за их низкой теплопроводности. Соответственно, снижение температуры и повышение производительности термохимической конверсии являются крайне желательными с точки зрения практического использования пиролиза при переработке полимерных отходов.

И радиационно-термическое и термохимическое разложение полимеров основано на образовании макрорадикалов и их последующем термическом разложении. Однако радиолитическое зарождение макрорадикалов практически не зависит от температуры, тогда как термическое формирование радикалов представляет наиболее высокотемпературную стадию пиролиза [4]. Соответственно, радиационно-термический режим может обеспечивать ряд важных преимуществ [52, 55], прежде всего, благодаря более низкой температуре переработки (на 100–200 К). С учетом рассеяния тепла, потеря энергии электронного пучка, а также радиационного нагрева, выигрыш в энергозатратах при переходе от термохимического процесса к радиационно-термическому может составлять от 200 до 750 кДж/кг для типичных смесей полимеров с теплоемкостью 0.9–1.8 кДж/(кг · К). Вследствие снижения температуры уменьшается выход продуктов глубокой фрагментации, таких как легкие газы и обугленный остаток (рис. 7). Этот эффект обусловлен тем, что высокотемпературный пиролиз способствует расщеплению связей преимущественно на концах макромолекул, тогда как радиолитический и более низкие температуры (~450°C) благоприятствуют расщеплению связей в центральной части макромолекул [4]. Нагрев дисперсных полимерных отходов, обладающих низкой теплопроводностью, 0.03–0.15 Вт/(м · К), является довольно инертным процессом. В свою очередь, радиолитический позволяет быстро создавать и концентрировать макрорадикалы одновременно во

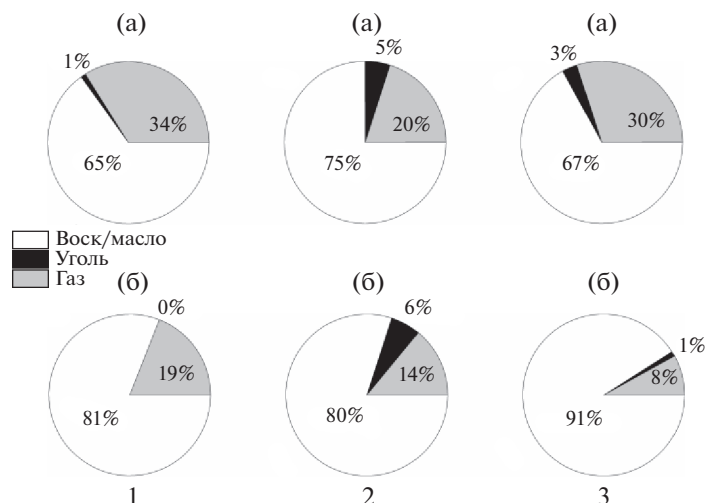
всех компонентах, обеспечивая при этом радиационный нагрев отходов. Радиационный нагрев обусловлен неизбежными экзотермическими процессами рекомбинации интермедиатов и в нем может быть задействовано более 80% поглощенной энергии излучения. Таким образом, радиационное инициирование упрощает регулирование высокотемпературного процесса. Немаловажно, что более низкая температура процесса предотвращает отгонку из реакционной зоны олигомеров с недостаточной степенью фрагментации. Вместе с тем, радиолитический при доступе воздуха является одним из наиболее эффективных методов цепного образования пероксидов [4], которые будучи термически нестабильными, также могут быть задействованы в высокотемпературном разложении полимерных отходов.

Переработка, в которой облучение и нагрев осуществляются одновременно, как правило, более продуктивна, чем последовательная переработка, предусматривающая сначала облучение, а затем пиролиз облученного материала. Режим одновременного облучения и нагрева зачастую приводит к синергетическому разложению макромолекул [4, 35]. В свою очередь, при последовательном (пост-радиационном) режиме переработки, большинство радиационно-индуцируемых радикалов успевает погибнуть в промежутке между облучением и пиролизом и, соответственно, не участвует в процессах разложения.

Ряд пиролизных технологий предусматривает превращение полимерных отходов в синтез-газ с последующим синтезом жидкого топлива в процессе Фишера–Тропша. Однако метод Фишера–Тропша дает отходы в виде твердого высокомолекулярного воска (до 40 мас. %). Радиолитический малоприменим на стадии получения синтез-газа и его преобразования в жидкое топливо. Однако он представляется весьма перспективным с точки зрения превращения восковых отходов в бензин и дизельное топливо [56, 57]. Установки для электронно-лучевой конверсии воска в жидкое топливо гораздо более компактны и производительны, чем пиролизные установки такого же назначения. Сочетание технологии Фишера–Тропша с электронно-лучевой конверсией воска может стать основой для безотходного метода переработки полимерных отходов.

Как правило, радиационно-термическое разложение пластика усиливается в присутствии лигноцеллюлоз (рис. 7). Этот эффект наблюдается при радиационно-термической переработке (перегонке) ПЭ, ПП, ПС, ПЭТ, поликарбоната (ПК), и их смесей [55]. Он дает возможность проводить совместную переработку смешанных отходов – трудноразделяемых или неразделимых смесей пластмасс с целлюлозными материалами (бумага, картон, ткани, дерево и т.д.). Такие сме-





**Рис. 7.** Фракционный состав продуктов, полученных из полиэтилена низкой плотности (1), сшитого полиэтилена (2) и смеси (3/1) ПЭНП с гидролизным лигнином (3) посредством (а) проточного пиролиза и (б) радиационно-стимулируемой перегонки [12].

си преобладают в органической фракции твердых бытовых отходов [53, 54] и являются очень неудобным объектом для пиролиза из-за низкой измельчаемости, низкой теплопроводности и различной динамики термохимического разложения компонентов. Смесь этих горючих полимеров может иметь ограниченное использование в качестве твердого топлива (RDF – refuse derived fuel). Несмотря на трудности термохимической переработки RDF, существуют проекты по его пиролитическому превращению в топливо и химикаты. В этой связи, высокотемпературный радиолиз выглядит вполне конкурентоспособным, поскольку он может значительно увеличивать выход конверсии пластиковой и лигноцеллюлозной фракций в ценные продукты [12, 55], в том числе в легкие алканы (из полиолефинов) и фураны (из целлюлозы). Образование фуранов является важным различием между радиолизом и пиролизом RDF – пиролиз целлюлозы (в отличие от пентозанов) не производит фураны.

Жидкие смешанные продукты деполимеризации и частичной фрагментации полимерных отходов различными методами зачастую нестабильны из-за высокого содержания ненасыщенных компонентов. Эти компоненты провоцируют обратную полимеризацию или олигомеризацию при хранении, транспортировке и переработке полученного смешанного продукта. Чтобы предотвращать обратную полимеризацию и сохранять вторичные мономеры, нужны эффективные ингибиторы полимеризации. В качестве таких ингибиторов могут выступать одно- и двухатомные фенолы [58], получаемые в виде дегтя посредством электронно-лучевой перегонки лигнин-содержащих отходов [59]. Радиационно-индуцируемый деготь из

хвойного лигнина включает 20 различных бензодиолов, среди которых преобладают пирокатехины (рис. 8). Он обладает существенно более высоким ингибирующим действием, чем промышленные ингибиторы коксохимического происхождения и, соответственно, может служить эффективным ингибитором полимеризации даже без очистки [59].

Сегодня многие пластики (ПС, ПК, ПЭТ и т.д.) изготавливаются из ароматических мономеров нефтяного происхождения. Радиационно-термическое разложение лигнина, являющегося возобновляемым растительным отходом, может использоваться для альтернативного получения ароматических мономеров. Другая перспектива может быть связана с заменой ароматических мономеров на фурансодержащие, которые можно получать также из возобновляемых растительных материалов. Фураны считаются одними из наиболее желательных продуктов переработки биомассы [60]. В частности, они могут служить мономерами при производстве биоразлагаемых пластиков, таких как полиолефинфураноаты и некоторые другие.

В отличие от других методов, высокотемпературный радиолиз способен обеспечивать высокий выход (около 50 мас. %) фуранов именно из целлюлозы [61, 62]. Все три фурана, входящие в список наиболее желательных (фурфурол, 2-фуранметанол и 2,5-фурандикарбоновая кислота (диацид)) [60], могут быть получены путем электронно-лучевой перегонки целлюлозы. В частности, диацид годится для получения полиэтиленфураноата (ПЭФ) путем простой поликонденсации с этиленгликолем [63, 64]. Однако фурфурол является доминирующим продуктом электронно-лучевой перегонки целлюлозы [61, 62]. Соот-

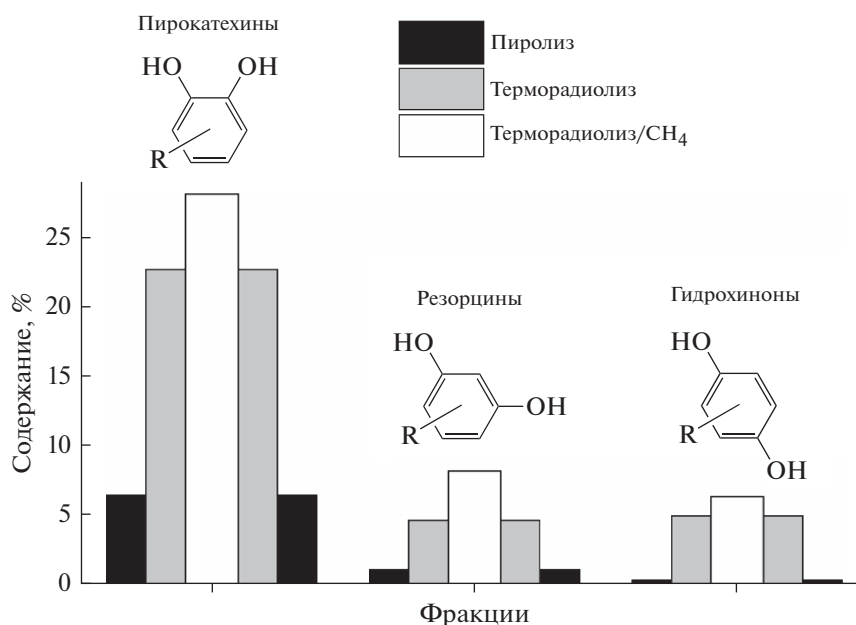


Рис. 8. Содержание ароматических диолов в дегте из лигнина [59].

ветственно, повышение радиационно-химического выхода диоксида является важной задачей на будущее. ПЭФ, будучи биоразлагаемым, весьма востребован с точки зрения замены долговечного ПЭТ. ПЭФ подходит для производства бутылок, пластиковых пленок, волокон для тканей и фильтров, и других продуктов. Наряду с биоразлагаемостью, ПЭФ обладает многими прочностными и технологическими преимуществами по сравнению с ПЭТ [63, 64]. С другой стороны, фурфурол может служить удобным исходным сырьем для каталитического получения диоксида и его производных [65–68]. Соответственно, радиационная химия может помочь в прямом производстве и модифицировании мономеров для синтеза зеленых пластиков.

Потенциал радиационно-термических методов в обработке высокомолекулярных соединений представляется недооцененным. Радиационно-термический крекинг тяжелых углеводородов (схожих с полиолефинами) детально изучался вплоть до 80-х гг. прошлого века. Были выявлены его существенные преимущества по сравнению с термическим крекингом. Вместе с тем, тогда в арсенале радиационной техники были в основном  $\gamma$ -установки и ускорители малой мощности (до 15 кВт). Несомненно, такое оборудование не могло конкурировать с мощными установками термического крекинга. Однако в настоящее время разработаны и продолжают разрабатываться более доступные ускорители электронов мощностью 500 кВт и выше. Они компактнее и энергетически эффективнее, чем установки термического крекинга и, следовательно, новые радиационно-

термические технологии следует разрабатывать с учетом таких изменений в развитии радиационной техники.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение радиационных технологий в переработке полимерных отходов расширяет возможности для охраны окружающей среды, восстановления ресурсов и создания инновационных материалов. В частности, радиолитические методы незаменимы для безопасного инкапсулирования огромного объема полимерных отходов в строительные материалы типа бетона, асфальта, отделочных покрытий и т.д., обеспечивая при этом улучшение свойств этих материалов и снижение эмиссии углеродсодержащих газов. Радиационно-окислительная и радиационно-термическая конверсия полимеров в химические вещества и топливо может стать разумной альтернативой их сжиганию. Высокая восприимчивость природных полимеров к сочетанию облучения и нагрева может быть использована для разработки экономичных методов производства мономеров (ароматических, фурановых, алкилкарбонильных и т.д.) из возобновляемых растительных отходов с целью повышения доступности новых полимеров и уменьшения потребности в мономерах нефтехимического происхождения. Способность радиолитического окисления полимеров к созданию в полимерах заряженные долгоживущие интермедиаты, а также различные окисленные продукты, может быть использована для разработки новых методов ускоренной сортировки полимеров. Несомненно, мощный потенциал радиационных технологий

может пригодиться для переориентации мусорных полигонов в сырье для будущего. Применение современных компактных ускорителей позволяет разрабатывать и реализовывать технологии непрерывной переработки, в частности для рентабельного использования малыми и средними предприятиями. Дальнейшее развитие радиационной техники и повышение ее доступности может способствовать быстрому сокращению разрыва между научным и промышленным развитием. В частности, целесообразно стимулировать разработку экономичных и мощных компактных ускорителей с высокой энергией, пригодных для использования при высоких температурах и в агрессивных средах. Пока радиационные методы очень мало используются при крупнотоннажной переработке полимерных отходов. Соответственно, необходимо не только создание новых эффективных радиационных технологий, но и их популяризация, в частности, с помощью демонстрационных установок.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Geyer R., Jambeck J.R., Law K.L. // *Sci. Adv.* 2017. V. 3. e1700782. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700782>
- MacArthur E., McKinsey & Company // *The New Plastics Economy – Rethinking the future of plastics*, Foundation report, World Economic Forum, 2017. [http://www3.weforum.org/docs/WEF\\_The\\_New\\_Plastics\\_Economy.pdf](http://www3.weforum.org/docs/WEF_The_New_Plastics_Economy.pdf)
- Scheirs J. // *Polymer Recycling: Science, Technology and Applications*, Wiley Series in Polymer Science, Wiley, Chichester. U.K. 1998. (ISBN: 978-0-471-97054-5) <https://www.wiley.com/enus/Polymer+Recycling%3A+Science%2C+Technology+and+Applications-p-9780471970545>
- Woods R.J., Pikaev A.K. // *Applied Radiation Chemistry: Radiation Processing*, N.Y.: Wiley–Interscience. 1994.
- Burillo G., Clough R., Czyvikowszky T., Guven O., Moel A.L., Liu W., Singh A., Yang J., Zaharescu T. // *Radiat. Phys. Chem.*, 2002. V. 64. P. 41. [https://doi.org/10.1016/S0969-806X\(01\)00443-1](https://doi.org/10.1016/S0969-806X(01)00443-1)
- Vasile C., Darie-Nița R.N., Stoleru E., Dumitriu R.P., Pamfil D., Tarțau L. // *Polymers* (Basel MDPI). 2019. V. 11. № 6. P. 941. <https://doi.org/10.3390/polym11060941>
- Datta J., Koczynska P. // *Crit. Rev. Env.Sci. Tec.* 2016. V. 46. P. 905. <https://doi.org/10.1080/10643389.2016.1180227>
- Ruj B., Pandey V., Jash P., Srivastava V.K. // *Int. J. Appl. Sci. Eng. Res.* 2015. V. 4. № 4. P. 564. <https://doi.org/10.6088.ijaser.04058>
- Albrecht V., Gohs U., Husemann K., Reinsch E., Schünemann R., Simon F. // Patent DE 10 2007055765 B4 2010.04.29.
- Albrecht V., Reinsch E., Gohs U., Schünemann R., Husemann K., Simon F. // *Aufbereitungstechnik*. 2008. V. 49. P. 26. (Bauverlag BV GmbH, Gütersloh, ISSN 1434-9302).
- Albrecht V., Simon F., Gohs U., Kretzschmar B., Reinsch E., Schünemann R., Peuker U.A. // *Recovery: Recycling Technology Worldwide*, 2016. V. 2. P. 36. <http://www.recovery-worldwide.com>
- Ponomarev A.V., Chulkov V.N., Bludenko A.V. // *Recycling of Polymer Wastes by Radiation*. Report of IAEA Technical Meeting. EVT1804861. 30.09.–04.10.2019. Vienna, Austria. P. 89. 2019.
- Schaefer C.E., Kupwade-Patil K., Ortega M., Soriano C., Büyükköztürk O., White A.E., Short M.P. // *Waste Management*. 2018. V. 71. P. 426. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.09.033>
- Saikia N., de Brito J. // *Construction and Building Materials*. 2012. V. 34. P. 385. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.02.066>
- Alqahtani F.K., Ghataora G., Khan M.I., Dirar S. // *Construction and Building Materials*. 2017. V. 148. P. 386. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.05.011>
- Iucolano F., Liguori B., Caputo D., Colangelo F., Cioffi R. // *Materials & Design* (1980–2015). V. 52(2013). P. 916–922. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.06.025>
- Colangelo F., Cioffi R., Liguori B., Iucolano F. // *Composites Part B: Engineering*. 2016. V. 106. P. 234. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.09.041>
- Kim S.B., Yi N.H., Kim H.Y., Kim J.-H.J., Song Y.-C. // *Cem. Concr. Compos.* 2010. V. 32. P. 232. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2009.11.002>
- Choi Y.-W., Moon D.-J., Chung J.-S., Cho S.-K. // *Cem. Concr. Res.* 2005. V. 35. P. 776. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.05.014>
- Pelisser F., Montedo O.R.K., Gleize P.J.P., Roman H.R. // *Materials Research*. 2012. V. 15. P. 679. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392012005000088>
- Martínez-Barrera G., Menchaca-Campos C., Hernández-López S., Viguera-Santiago E., Brostow W. // *J. Materials Research*. 2006. V. 21. P. 484. <https://doi.org/10.1557/jmr.2006.0058>
- Martínez-Barrera G., Viguera-Santiago E., Hernández-López S., Brostow W., Menchaca-Campos C. // *Polymer Engineering & Science*, 2005. V. 45. P. 1426. <https://doi.org/10.1002/pen.20418>
- Guven O. // *Recycling of Polymer Wastes by Radiation*. Report of IAEA Technical Meeting. EVT1804861. 30.09.–04.10.2019. Vienna, Austria. 2019. P. 99.
- Silva L.G.A. // *Recycling of Polymer Wastes by Radiation*. Report of IAEA Technical Meeting. EVT1804861. 30.09.–04.10.2019. Vienna, Austria. 2019. P. 21.
- Ratnam C.T., Dubey K.A., Appadu S., Bhardwaj Y.K. // *Recycling of Polymer Wastes by Radiation*. Report of IAEA Technical Meeting. EVT1804861. 30.09.–04.10.2019. Vienna, Austria. 2019. P. 47.
- Lunkwitz K., Lappan U., Lehmann D. // *Radiat. Phys. Chem.* 2000. V. 57. P. 373. [https://doi.org/10.1016/S0969-806X\(99\)00407-7](https://doi.org/10.1016/S0969-806X(99)00407-7)
- Lunkwitz K., Brink H.-J., Handte D., Ferse A. // *Radiat. Phys. Chem.* 1989. V. 33. P. 523. [https://doi.org/10.1016/1359-0197\(89\)90309-3](https://doi.org/10.1016/1359-0197(89)90309-3)
- Karger-Kocsis J., Mészáros L., Bárány T. // *J. Mater. Sci.* 2014. V. 48. P. 1. <https://doi.org/10.1007/s10853-012-6564-2>
- Mészáros L., Fejős M., Bárány T. // *J. Appl. Polymer Sci.* 2012. V. 125. P. 512. <https://doi.org/10.1002/app.35675>

30. *Şen M., Uzun C., Kantoğlu Ö., Erdoğan S.M., Deniz V., Güven O.* // Nucl. Inst. Met. Phys. Res. B. 2003. V. 208. P. 480.  
[https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(03\)01111-X](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(03)01111-X)
31. *Gohs U.* // Recycling of Polymer Wastes by Radiation. Report of IAEA Technical Meeting. EVT1804861. 30.09.–04.10.2019. Vienna, Austria. 2019. P. 26.
32. *Karaağaç B., Şen M., Deniz V., Güven O.* // Nucl. Inst. Met. Phys. Res. B. 2007. V. 265. P. 290.  
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2007.08.061>
33. *Yang J.* // In “Environmental Applications of Ionizing Radiation”. Ed. *W.J. Cooper, R.D. Curry, K.E. O’Shea*, Wiley, N.Y. 1998. P. 601.
34. *Nowicki A., Przybytniak G., Legocka I., Mirkowski K.* // Radiat. Phys. Chem. 2014. V. 94. P. 22.  
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2013.04.014>
35. *Пономарев А.В., Ершов Б.Г.* // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 10. С. 918.  
<https://doi.org/10.1070/RC2012v081n10ABEH004266>
36. *Saini A., Aggarwal N.K., Sharma A., Yadav A.* // Bio-technol. Res. Int., 2015. V. 2015. Article ID 157139. 13 p.  
<https://doi.org/10.1155/2015/157139>
37. *Gryczka U., Migdal W., Chmielewska D., Antoniak M., Kaszuwara W., Jastrzebska A., Olszyna A.* // Radiat. Phys. Chem. 2014. V. 94. P. 226.  
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2013.07.007>
38. *Kumar P., Barrett D.M., Delwiche M.J., Stroeve P.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2009. V. 48. P. 3713.  
<https://doi.org/10.1021/ie801542g>
39. *Sriragool K., Michael H., Gehde M., Gohs U., Heinrich G.* // KGK rubberpoint. 2010. V. 63. № 12. P. 554.  
[https://www.kgk-rubberpoint.de/wp-content/uploads/migrated/paid\\_content/artikel/1012.pdf](https://www.kgk-rubberpoint.de/wp-content/uploads/migrated/paid_content/artikel/1012.pdf)
40. *Jeong J.-O., Park J.-S., Lim Y.-M.* // Materials (Basel). 2016. V. 9. P. 441.  
<https://doi.org/10.3390/ma9060441>
41. *Fel E., Khrouz L., Massardier V., Cassagnau P., Bonneviot L.* // Polymer. 2016. V. 82. P. 217.  
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.10.070>
42. *Chaudhari C.V., Guin J.P., Dubey K.A., Bhardwaj Y.K., Varshney L.* // Environ. Prog. Sust. Energy, 2016. V. 35. P. 1367.  
<https://doi.org/10.1002/ep.12360>
43. *Fu H., Xie L., Dou D., Li L., Yu M., Yao S.* // Const. Build. Mat. 2007. V. 21. P. 1528.  
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2006.03.008>
44. *Singh A., Bahari K.* // in “Polymer Blends Handbook” Ed. L.A. Utracki, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht. 2001.
45. *Singh A.* // Radiat. Phys. Chem. 2001. V. 60. P. 453.  
[https://doi.org/10.1016/S0969-806X\(00\)00418-7](https://doi.org/10.1016/S0969-806X(00)00418-7)
46. *Sonnier R., Leroy E., Clerc L., Bergeret A., Lopez-Cuesta J.M.* // Polym. Deg. Stab. 2006. V. 91. P. 2375.  
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2006.04.001>
47. *Nasef M.M., Güven O.* // Prog. Polym. Scien. 2012. V. 37. P. 1597.  
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.07.004>
48. *Dubey K.A., Bhardwaj Y.K., Chaudhari C.V., Bhattajarya C.V., Gupta S., Saharwal S.* // J. Polym. Scien. Part B. 2006. V. 44. P. 1676.  
<https://doi.org/10.1002/polb.20822>
49. *Al-Salem S.M., Lettieri P., Baeyens J.* // Prog. Energy Combust. Sci. 2010. V. 36. P. 103.  
<https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.09.001>
50. *Kunwar B., Cheng H.N.* // Renew. Sustain. Energy Rev. 2016. V. 54. P. 421.  
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.015>
51. *Lopez G., Artetxe M., Amutio M., Bilbao J., Olazar M.* // Renew. Sustain. Energy Rev. 2017. V. 73. P. 346.  
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.142>
52. *Elordi G., Olazar M., Lopez G., Artetxe M., Bilbao J.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2011. V. 50. P. 6061.  
<https://doi.org/10.1021/ie2002999>
53. *Efika E.C., Onwudili J.A., Williams P.T.* // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2015. V. 112. P. 14.  
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.01.004>
54. *Kluska J., Klein M., Kazimierski P., Kardaś D.* // Arch. Thermodyn. 2014. V. 35. P. 141.  
<https://doi.org/10.2478/aoter-2014-0009>
55. *Gorbarev I.N., Vlasov S.I., Chulkov V.N., Bludenko A.V., Ponomarev A.V.* // Radiat. Phys. Chem. 2019. V. 158. P. 64.  
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.01.016>
56. *Метревели А.К., Пономарев А.В.* // Химия высоких энергий. 2016. Т. 50. № 4. С. 265.  
<https://doi.org/10.7868/S0023119316040136>
57. *Metreveli A.K., Ponomarev A.V.* // Radiat. Phys. Chem. 2016. V. 124. P. 212.  
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2016.02.002>
58. *Fiege H., Voges H.-W., Hamamoto T., Umemura S., Iwata T., Miki H., Fujita Y., Buysch H.-J., Garbe D., Paulus W.* // in: Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany. 2000. P. 521.  
[https://doi.org/10.1002/14356007.a19\\_313](https://doi.org/10.1002/14356007.a19_313)
59. *Gorbarev I.N., Kasterin A.I., Metreveli P.K., Ponomarev A.V.* // J. Wood Sci. 2018. V. 64. P. 675.  
<https://doi.org/10.1007/s10086-018-1746-4>
60. *Bozell J.J., Petersen G.R.* // Green Chem. 2010. V. 12. P. 539.  
<https://doi.org/10.1039/b922014c>
61. *Ponomarev A.V., Ershov B.G.* // Molecules. 2014. V. 19. P. 16877.  
<https://doi.org/10.3390/molecules191016877>
62. *Ponomarev A.V., Ershov B.G.* // Radiat. Phys. Chem. 2018. V. 152. P. 63.  
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2018.07.004>
63. *Gandini A., Belgacem M.N.* // in Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources. Eds.: Belgacem M.N. and Gandini A. Amsterdam: Elsevier. 2008. P. 115.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-045316-3.00006-5>
64. *Gandini A., Lacerda T.M.* // Prog. Polym. Sci. 2015. V. 48. P. 1.  
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.11.002>
65. *Pan T., Deng J., Xu Q., Zuo Y., Guo Q.-X., Fu Y.* // ChemSusChem. 2013. V. 6. P. 47.  
<https://doi.org/10.1002/cssc.201200652>
66. *Shen G., Zhang S., Lei Y., Chen Z., Yin G.* // Mol. Catal. 2018. V. 455. P. 204.  
<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.06.015>
67. *Shen G., Zhang S., Lei Y., Shi J., Xia Y., Mei F., Chen Z., Yin G.* // Mol. Catal. 2019. V. 463. P. 94.  
<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.11.021>
68. *Zhang Z., Zhou P.* // BIOBIO. 2017. P. 171.  
[https://doi.org/10.1007/978-981-10-4172-3\\_6](https://doi.org/10.1007/978-981-10-4172-3_6)