

## РАДИАЦИОННОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ АДГЕЗИОННЫХ СВОЙСТВ ОТРАБОТАВШИХ ПЛАСТИКОВ

© 2021 г. А. С. Вчерашняя<sup>а</sup>, М. В. Михайлова<sup>а</sup>, А. В. Шапагин<sup>а</sup>,  
А. А. Потеряев<sup>а</sup>, В. Ю. Степаненко<sup>а</sup>, А. В. Пономарев<sup>а</sup>, \*

<sup>а</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской Академии наук,  
Ленинский просп., 31, Москва, 119991 Россия

\*E-mail: [ponomarev@ipc.rssi.ru](mailto:ponomarev@ipc.rssi.ru)

Поступила в редакцию 26.01.2021 г.

После доработки 05.03.2021 г.

Принята к публикации 12.03.2021 г.

Исследовано изменение адгезионных характеристик пленок и порошков полиэтилена, полипропилена, полистирола, полиэтилентерефталата, поливинилхлорида и поликарбоната в результате облучения 3 МэВ ускоренными электронами на воздухе. Радиолитическое окисление формирует полярные группы на поверхности пластика и, тем самым, повышает гидрофильность поверхности. При дозе 100 кГр, контактный угол снижается на 6° у поливинилхлорида и на 20° у полиэтилена. Радиационно-индуцируемое улучшение адгезии вызвано главным образом увеличением полярной составляющей поверхностной энергии. Для полипропилена адгезия возрастает в 2.5 раза. Использование облученного порошка полипропилена в эпоксидных композициях улучшает их деформационно-прочностные показатели.

*Ключевые слова:* радиолиз, окисление, пластмассы, полимерные отходы, адгезия, композиты

DOI: 10.31857/S002311932104015X

### ВВЕДЕНИЕ

Неуклонный рост потребления синтетических пластиков и малый срок эксплуатации многих из них приводит к чрезмерному накоплению пластмассовых отходов на мусорных полигонах и в окружающей среде [1, 2]. Низкий процент переработки пластиковых отходов, в том числе неразделимых полимер-содержащих композиций, существующими методами побуждает к поиску новых и совершенствованию уже имеющихся путей их утилизации [3–5]. Радиационная химия предоставляет широкие возможности для модифицирования пластиков [3, 6, 7]. Одним из наиболее продвинутых и перспективных радиационно-химических направлений является создание прочных композиционных материалов (КМ) с включением полимеров. Особый интерес вызывают материалы, пригодные для масштабного строительства [8, 9]. Отработавшие пластики могли бы включаться в бетон и асфальт, а также служить основой полимерных матриц для формования бетонных и железобетонных изделий.

Однако наиболее распространенные пластики являются несовместимыми друг с другом и со многими строительными материалами из-за больших различий в химических и структурных свойствах [10, 11]. Формование полимер-полимерных КМ из

гомогенных смесей может приводить к образованию структурно-фазовых неоднородностей в процессе химического отверждения или изменения температуры [12–14]. Физико-механические свойства композиционных гетерогенных систем определяются адгезионными свойствами на межфазной границе [12, 15]. Радиолиз дает возможность осуществлять прививку и преднамеренное поверхностное окисление пластиков, что увеличивает совместимость различных полимеров и наполнителей друг с другом [11]. В частности, радиолитическое окисление пластиков на воздухе, увеличивает их плавучесть в воде и окрашиваемость органическими красителями и солями металлов [16]. В настоящей работе исследуется изменение поверхностной энергии и адгезионных свойств синтетических пластиков при облучении в аэробных условиях, а также влияние облученного порошка полипропилена на деформационно-прочностные характеристики эпоксидной композиции.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовались обезжиренные пленки и порошки (с размером частиц 0.1–1 мм) полиэтилена (ПЭ), полипропилена (ПП), полистирола (ПС), полиэтилентерефталата (ПЭТ), поливинилхло-

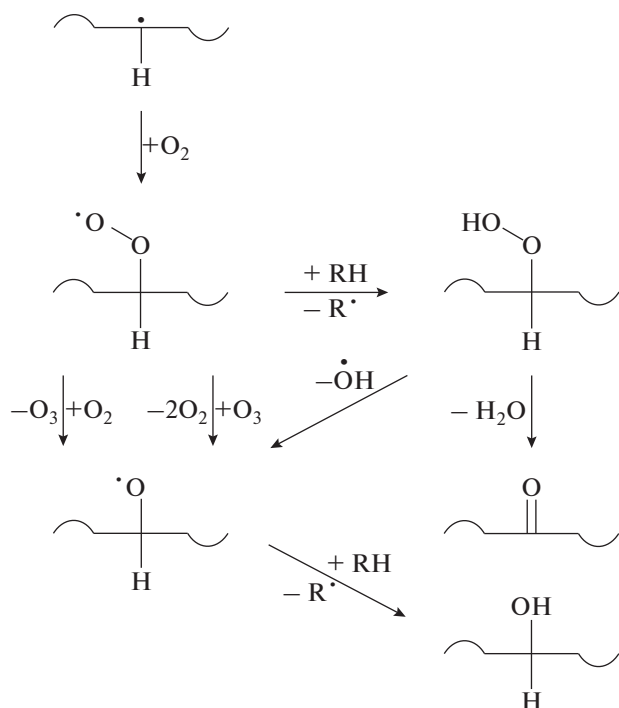


Рис. 1. Схема взаимодействия кислорода с макрорадикалами на поверхности полиолефина.

рида (ПВХ) и поликарбоната (ПК), используемые при изготовлении пищевой упаковки. Также исследовался наружный полиэтиленовый слой молочной упаковки TetraPak. Для обезжиривания использовался этанол. При изготовлении модельных композитов, порошки добавлялись в эпоксидную композицию, включающую эпоксидный олигомер (ЭО) ЭД-20 и отверждающий агент полиэтиленполиамин (ПЭПА). Отверждение длилось 8 ч при стехиометрическом содержании ПЭПА 10 мас. % и температуре 293 К.

Образцы облучали при комнатной температуре на воздухе ускоренными электронами, генерируемыми линейным ускорителем LINS-03-350 (энергия 3 МэВ), при средней мощности дозы 0.1–0.2 кГр/с. Для дозиметрии использовали пленочные дозиметры СО ПД(Ф)Р-5/50 (ГСО 7865-2000).

Исследования поверхностной энергии проводили методом “сидячей капли” на приборе Easy Drop (Германия) с использованием в качестве тестовых жидкостей воды, диметилсульфоксида и трикрезилфосфата с поверхностным натяжением 72.8, 44.0 и 40.9 мН/м, соответственно. Полярную и дисперсионную составляющие поверхностной энергии рассчитывали из уравнения Оуэнса–Венда [17, 18]. Оценку изменения температур фазовых переходов и энтальпии плавления проводили на дифференциальном сканирующем калориметре Netzsch DSC 204 F1 (Германия) при

скорости нагрева 10 К/мин в диапазоне от 293 до 573 К.

Деформационно-прочностные и адгезионные исследования образцов проводили на разрывной машине Zwick/Roell Z1010 (Германия) при скорости 5 и 50 мм/мин. Адгезиограммы получали при отслаивании исследуемых объектов от тестовой адгезионной поверхности. Измеряемыми адгезионными показателями служили напряжение разрушения композиционных образцов и деформация при растяжении. Морфологические исследования проводили методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе Philips SEM-500 (Нидерланды) при ускоряющем напряжении 15 кэВ.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Важной характеристикой взаимодействия жидкости с поверхностью пластика служит смачиваемость. В частности, исходные полиолефины, ПЭ и ПП, являются гидрофобными — их контактный угол с водой около 90°. Гидрофобность обусловлена отсутствием полярных групп и, соответственно, отсутствием диполь-дипольного взаимодействия между водой и поверхностью полиолефина. В свою очередь, радиолитический способ формирования на его поверхности различных кислородсодержащих полярных групп, прежде всего, пероксидные, карбонильные и гидроксильные (рис. 1). Это обусловлено неизбежным присоединением кислорода к макрорадикалам, продуцируемым излучением на поверхности пластика. Наряду с кислородом, в окислении участвует озон [19] и молекулы атмосферных примесей (например, влага и окислы). Окисление зачастую сопровождается передачей радикального центра на соседние алкильные группы или макромолекулы (RH на рис. 1), что способствует увеличению степени окисления.

Вследствие окислительных процессов адгезионные свойства поверхности повышаются. Как видно из рис. 2, с ростом поглощенной дозы ионизирующего излучения происходит уменьшение контактного угла воды на поверхности пищевой полиэтиленовой пленки (а) и внешнего полиэтиленового слоя ТетраПак (б). При дозе 100 кГр, контактный угол почти на 20° меньше, чем для необлученных образцов, что свидетельствует о радиационно-индуцируемой гидрофилизации поверхности ПЭ. Аналогичный радиолитический эффект характерен и для других пластиков, обладающих разной исходной гидрофильностью (табл. 1). Соответственно, облучение на воздухе наиболее распространенных пластиков увеличивает их смачиваемость водой.

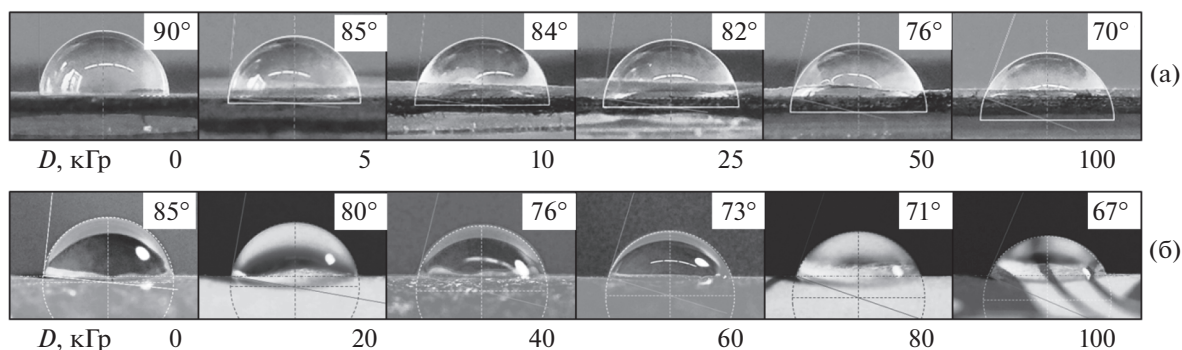


Рис. 2. Изменение контактного угла воды на поверхности пищевой полиэтиленовой пленки (а) и внешнего полиэтиленового слоя ТетраПак (б) в зависимости от поглощенной дозы  $D$ .

Рост поглощенной дозы приводит, прежде всего, к повышению полярной составляющей  $\gamma^p$  поверхностной энергии пластиков (табл. 2), т.е. к порождению сильных взаимодействий, включая способность к образованию водородных связей. В свою очередь, дисперсионная составляющая  $\gamma^d$ , характеризующая силы Ван-дер-Ваальса и другие неспецифические взаимодействия полимера с полярной жидкостью, сравнительно слабо меняется с дозой. Таким образом, наблюдаемый рост поверхностной энергии пластиков обусловлен, главным образом, увеличением поверхностной концентрации полярных групп. В случае ПЭТ, дисперсионная составляющая поверхностной энергии несколько снижается, что указывает на небольшое уменьшение степени кристалличности и плотности поверхности из-за частичной деструкции полимера. Эти явления в ПЭТ согласуются с результатами калориметрии — при дозе 100 кГр температура стеклования и плавления ПЭТ на 8–9 градусов меньше, чем у необлученного образца, а энтальпия плавления ниже примерно на 29% (снижение с 54.9 до 39.2 Дж/г). В свою очередь, образцы ПЭ и ПП демонстрируют меньшие изменения калориметрических показателей с ростом дозы. Доза до 100 кГр мало влияет на прочностные характеристики ПЭ и ПЭТ, тогда как облученный ПП становится хрупким. В частности, при толщине пленки 25 мкм радиационно-индуцированная хрупкость ПП препятствует измерению его предела прочности.

Таблица 2 свидетельствует о существенном увеличении адгезионных характеристик ПЭ, ПП и ПЭТ вследствие радиолитического. Для пленок ПЭ и ПЭТ адгезия возрастает в среднем на 30 и 16%, соответственно, тогда как для ПП наблюдается рост адгезии почти в 2.5 раза. Улучшение адгезионных характеристик находится в хорошем согласии с увеличением энергетических характеристик поверхности.

Введение полимерного порошка в эпоксидную смолу и ее последующее отверждение приво-

дит к получению более пластичной системы, что проявляется в снижении модуля упругости и росте удлинения при разрушении. По сравнению с необлученным порошком, введение облученных частиц способствует улучшению деформационно-прочностных показателей получаемой эпоксидной композиции. Наибольший эффект оказывает введение облученных частиц ПП (рис. 3). Напряжение разрушения и деформация при разрушении для такой эпоксидной композиции существенно возрастают. Увеличение концентрации облученных частиц ПП с 5 до 10 мас. % приводит к росту разницы в прочностных показателях по сравнению с необлученным порошком, при этом характер разрушения не изменяется. Рисунок 4 выявляет существенное изменение межфазного взаимодействия между частицами ПП и эпоксидного компонента в случае добавки облученного ПП. Вследствие малой адгезии, поверхность исходного ПП сравнительно легко отделяется от поверхности эпоксидного компонента с выявлением пустот. В свою очередь, облученный ПП оказывается неотделимым от эпоксидного материала. Такое поведение подтверждает увеличение адгезионных харак-

Таблица 1. Контактные углы воды на поверхности исходных и облученных пластиков

Полимер	Доза, кГр		
	0	50	100
ПП	92	85	77
ПС	83	73	64
ПЭТ	66	62	55
ПВХ	67	65	61
ПК	63	61	56

**Таблица 2.** Поверхностная энергия  $\gamma$ , ее полярная  $\gamma^P$  и дисперсионная  $\gamma^D$  составляющие, температура плавления, максимальная  $A_{\max}$  и средне-взвешенная  $A_{\text{mit}}$  адгезия для исходных и облученных пластиков

Полимер	Доза	$\gamma$	$\gamma^P$	$\gamma^D$	$T_m$	$A_{\max}$	$A_{\text{mit}}$
	кГр	мДж/м <sup>2</sup>			К	Н/м	
ПЭТ	0	40.4	9.4	31.0	532.5	177.8	158.0
	100	48.9	26.0	22.9	526.2	204.3	183.0
ПП	0	27.6	1.5	26.0	437.3	89.0	68.0
	100	33.4	5.4	28.0	426.8	183.7	171
ПЭ	0	31.1	2.5	28.6	400.0	127.9	85.7
	100	37.2	7.8	29.4	—	146.4	111.0

теристик на межфазной границе облученного полиолефина и эпоксидной матрицы.

В месте разрушения композиционного материала, модифицированного необлученным порошком ПП (рис. 5), наблюдаются полые каналы и протяженные частицы полиолефина, легко отслаиваемые и выдернутые из эпоксидной матрицы. То есть, частицы необлученного ПП имеют слабую связь с эпоксидной основой. В свою очередь, облученные частицы ПП оказываются прочно интегрированными в слой эпоксидного полимера и разру-

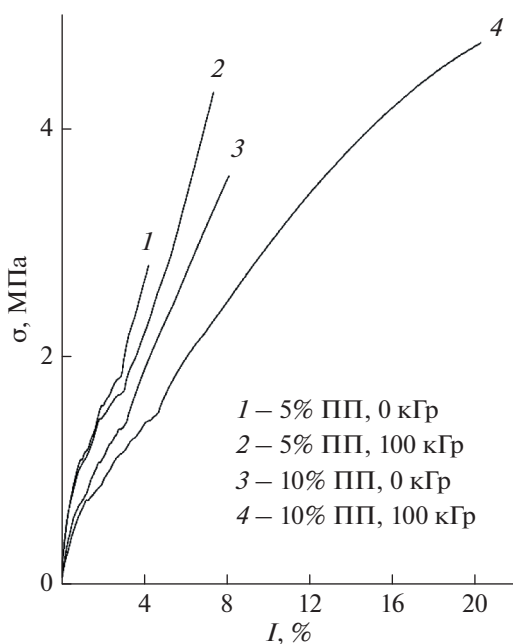
шение такого композита возможно лишь с разрывом частиц ПП.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Очевидно, улучшение деформационно-прочностных характеристик композиционного материала в присутствии облученных полимерных частиц обусловлено более высокими энергетическими характеристиками поверхности частиц и, как следствие, их более высокими адгезионными свойствами, что вызывается радиолитическим образованием кислородсодержащих полярных групп на поверхности полимера. Такой эффект может быть использован для инкапсулирования огромного объема полимерных отходов в строительные материалы типа бетона, асфальта, отделочных покрытий и т.д., обеспечивая при этом улучшение свойств этих материалов. Адгезионное модифицирование пленок и порошка пластиков в аэробных условиях может быть реализовано по цепному механизму (рис. 1) и, соответственно, не требует чрезмерно высокой поглощенной дозы излучения. Оценки, полученные в работе [20] указывают, что себестоимость электронно-лучевой обработки полимерных отходов при дозе 100 кГр и мощности пучка 800 кВт составляет не более 10 долларов за 1 тонну, что позволяет рассчитывать на экономическую эффективность окислительного модифицирования пластиковых отходов при получении вторичного сырья для синтеза композиционных материалов.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны Центру Коллективного Пользования физико-химическими методами исследования ИФХЭ РАН за предоставленное оборудование.



**Рис. 3.** Деформационно-прочностные зависимости при растяжении эпоксидных материалов с содержанием 5 и 10 мас. % исходных и облученных дисперсных частиц ПП;  $\sigma$  – напряжение,  $l$  – удлинение.

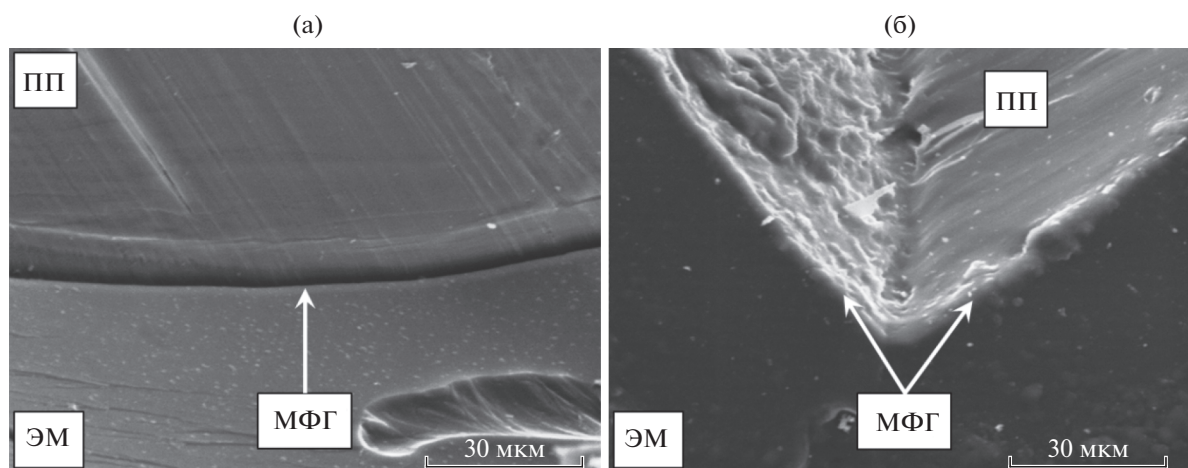


Рис. 4. СЭМ-изображение межфазной границы (МФГ) необлученной (а) и облученной 100 кГр (б) дисперсной частицы ПП в эпоксидной матрице (ЭМ).

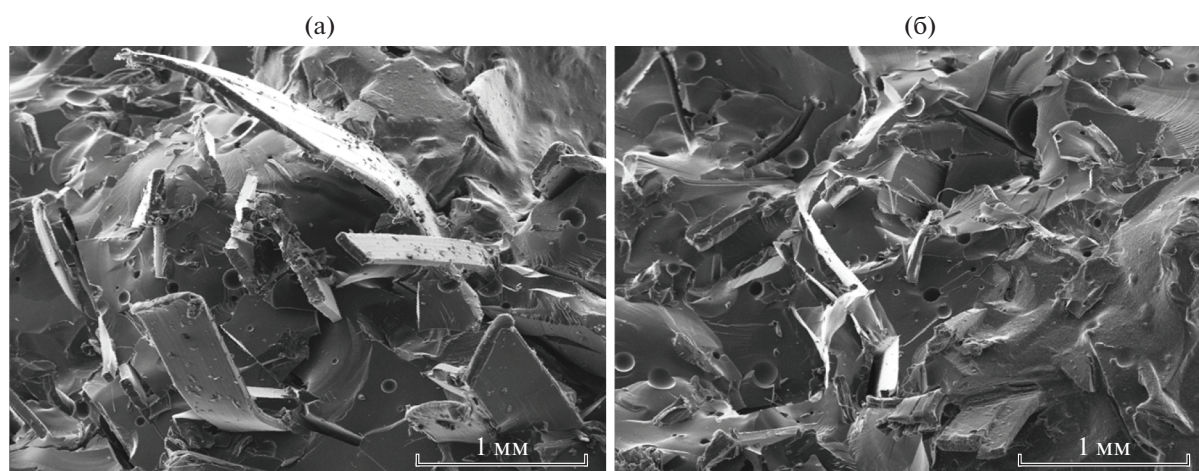


Рис. 5. СЭМ-изображение поверхности излома композитного материала, модифицированного необлученными (а) и облученными 100 кГр (б) частицами ПП.

#### ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках темы АААА-А18-118011190130-0 РАН и международной программы МА-ГАТЭ “Recycling of Polymer Waste for Structural and Non-Structural Materials by using Ionizing Radiation”.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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)
2. Geyer R., Jambeck J.R., Law K.L. // Sci. Adv. 2017. V. 3. e1700782. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700782>
3. Ponomarev A.V. // High Energy Chem., 2020. V. 54(3). P. 194–204. <https://doi.org/10.1134/S0018143920030121>
4. Gorbarev I.N., Vlasov S.I., Chulkov V.N., Bludenko A.V., Ponomarev A.V. // Radiat. Phys. Chem. 2019. V. 158. P. 64–67. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.01.016>
5. Chulkov V.N., Bludenko A.V., Ponomarev A.V. // High Energy Chem. 2019. V. 53(5). P. 365–370. <https://doi.org/10.1134/S0018143919040052>
6. Пономарев А.В., Ершов Б.Г. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. 54. № 6. 1–6. <https://doi.org/10.1134/S0044185618060207>
7. Kabanov V.Ya., Feldman V.I., Ershov B.G., Polikarpov A.I., Kiryukhin D.P., Apel' P.Yu. // High Energy Chem. 2009. 43. 1–18. <https://doi.org/10.1134/S0018143909010019>

8. *Schaefer C.E., Kupwade-Patil K., Ortega M., Soriano C., Büyüköztürk O., White A.E., Short M.P.* // Waste Management. 2018. V. 71. P. 426.  
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.09.033>
9. *Saikia N., de Brito J.* // Construction and Building Materials. 2012. V. 34. P. 385.  
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.02.066>
10. *Ochoa-Putman C., Vaidya U.K.* // Applied Science and Manufacturing. 2011. V. 42(8). P. 906–915.  
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.03.019>
11. *Güven O.* // Recycling of Polymer Wastes by Radiation. Report of IAEA Technical Meeting. EVT1804861. 30.09.-04.10.2019. Vienna, Austria. 2019.
12. *Shapagin A.V., Budylin N.Y., Chalykh A.E., Solodilov V.I., Korokhin R.A., Poteryaev A.A.* // Polymers. 2021. V. 13(1). P. 35.  
<https://doi.org/10.3390/polym13010035>
13. *Brantseva T.V., Solodilov V.I., Antonov S.V., Gorbunova I.Y., Korokhin R.A., Shapagin A.V., Smirnova N.M.* // J. Applied Polymer Science. 2016. V. 133(41). P. 44081.  
<https://doi.org/10.1002/app.44081>
14. *Korokhin R.A., Shapagin A.V., Solodilov V.I., Zvereva U.G., Solomatina D.V., Gorbatkina Y.A.* // Polymer Bulletin. 2020,  
<https://doi.org/10.1007/s00289-020-03174-8>
15. *Korokhin R.A., Solodilov V.I., Zvereva U.G., Solomatina D.V., Gorbatkina Y.A., Shapagin A.V., Lebedeva O.V., Bamborin M.Y.* // Polymer Bulletin. 2020. V. 77(4). P. 2039–2057.  
<https://doi.org/10.1007/s00289-019-02841-9>
16. *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. 2019.
17. *Owens D.K., Wendt R.C.* // J. Apply. Polym. Sci. 1969. V. 13(8). P. 1741–1747.  
<https://doi.org/10.1002/app.1969.070130815>
18. *Kloubek J.* // Advances in Colloid and Interface Science. 1992. V. 38. P. 99–142.  
[https://doi.org/10.1016/0001-8686\(92\)80044-x](https://doi.org/10.1016/0001-8686(92)80044-x)
19. *Woods R.J., Pikaev A.K.* // Applied Radiation Chemistry: Radiation Processing, New York: Wiley–Interscience. 1994.
20. *Ponomarev A.V., Kholodkova E.M., Vcherashnaya A.S., Mikhailova M.V.* // Enhancing the recycling of polymer waste through radiation technology approaches. Report of IAEA Consultancy Meeting. 27–29.10.2020, Vienna, Austria. 2020.