ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ, 2022, том 56, № 4, с. 278–283

РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ

УДК 544.54

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ОБЛУЧЕНИЯ И ПОСТРАДИАЦИОННОГО ХРАНЕНИЯ НА АДГЕЗИЮ ПОЛИОЛЕФИНОВ

© 2022 г.
А. В. Блуденко[a], А. В. Пономарев[a], *, Е. М. Холодкова[a], Д. Н. Хусяинова[a], А. В. Шапагин[a]

[a]*ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской Академии наук, Ленинский просп., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия*

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

Поступила в редакцию 17.01.2022 г.
После доработки 03.03.2022 г.
Принята к публикации 04.03.2022 г.

С использованием адгезионных испытаний исследовано радиолитическое поверхностное окисление полиэтилена и полипропилена на воздухе и в трехфазных дисперсных системах, включающих воду или водный раствор муравьиной кислоты. Анализировалось окисление в центре и на периферии дисперсии толщиной 1.5 г/см^2 при энергии электронов 3 МэВ. Показано, что адгезионные характеристики меняются в процессе хранения облученного пластика. В случае полиэтилена, более высокая стабильность окисленного слоя достигается при облучении в воде, содержащей муравьиную кислоту. В случае полипропилена, присутствие воды в воздушном потоке, а также пострадиационный нагрев пленки, облученной в потоке воздуха без воды, увеличивают наблюдаемую адгезию.

Ключевые слова: радиолиз, полиэтилен, полипропилен, поверхностное окисление, адгезия

DOI: 10.31857/S0023119322040131

ВВЕДЕНИЕ

Основную массу бытовых пластиковых отходов составляют упаковочные пленки. Из-за многообразия типов, визуальной неразличимости и переплетения друг с другом, смеси пленок представляют очень неудобный объект для разделения и сортировки. Поэтому одним из ключевых направлений повторного использования неразделимых пластиковых смесей является их включение в композиционные материалы, в частности в дорожные и строительные материалы на основе цемента или битума [1–3]. Однако пластики, особенно полиолефины, доминирующие в составе неразделимых пленочных смесей, обладают довольно плохой совместимостью с дорожными и строительными связующими. Улучшение совместимости может достигаться, в частности, в результате радиолитического окисления поверхности пластика. Радиолиз при доступе кислорода создает полярные группы, обеспечивающие повышение адгезионных свойств пластиков [3–5].

Тонкий порошок является более предпочтительным для инкорпорирования в битум и цемент, поскольку внесение мелких частиц благоприятствует более равномерному распределение пластика в модифицируемой матрице. Однако порошок неудобен для электронно-лучевой обработки в потоке воздуха или кислорода из-за пыления, электростатического эффекта и, иногда, воспламенения или плавления [4, 6]. Облучение порошка, диспергированного в водо-воздушной смеси, является, с одной стороны, более безопасным и, с другой стороны, более управляемым. Вместе с тем, турбулентность дисперсии приводит к непрерывному изменению положения каждой частицы и, соответственно, к неодинаковому контакту с воздухом и неодинаковому поглощению энергии электронного пучка. Следовательно, представляется важным исследовать окислительные эффекты на краю и в глубине дисперсии.

В настоящей работе за радиолитическим окислением поверхности следили по изменению адгезии. Поскольку мелкий порошок неудобен для измерения адгезии, окисление частиц на краю или внутри дисперсии моделировали с помощью тонких пластиковых пленок. Соответственно, окисление частиц в центре дисперсии моделировалось пленкой, расположенной между поглощающими фильтрами, имитирующими фронтальную и тыльную часть дисперсии. В свою очередь, окисление на краю дисперсии моделировалось пленкой, расположенной перед поглощающим фильтром. Сравнивали радиолитическое окисление полиолефинов на воздухе и в смеси воздуха с водой или водным раствором муравьиной кисло-

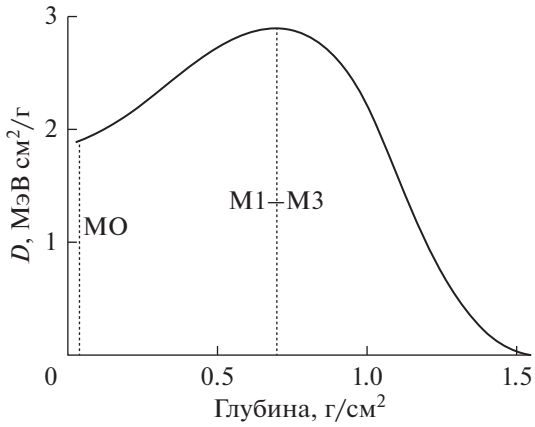

Рис. 1. Распределение глубинных доз D в воде для 3 МэВ электронного пучка и положение образца в режимах облучения M0–M3.

ты в зависимости от положения пластиковой пленки. Также исследовали стабильность окислительного эффекта в зависимости от температуры и времени пострадиационного хранения образцов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и облучение

Исследовались пленки толщиной 0.1 мм, получаемые горячим прессованием из гранул полиэтилена низкой плотности (марка 15803-020, от Нафтан, Республика Беларусь) и изотактического полипропилена (от Aldrich, USA). Перед облучением пленки прополаскивались в абсолютизированном этаноле и затем высушивались в потоке воздуха при комнатной температуре. Для приготовления водных растворов использовалась дистиллированная вода и муравьиная кислота (от Реахим).

Облучение проводили при 20°C, используя линейный электронный ускоритель LINS-03-350 (от RadiaBeam Systems, USA) с горизонтальным несканируемым пучком при 3 МэВ энергии пучка, 4 мкс длительности импульса и 50 Гц частоте повторения импульсов. Импульсная доза на удалении 26 см от пучкового окна ускорителя (в воздушном зазоре) составляла 2.7 ± 0.1 Гр/импульс (675 кГр/с). Средняя мощность дозы с учетом задержки между импульсами составляла 135 Гр/с. Поглощенная доза составляла 25 кГр. Для дозиметрии использовали пленочные дозиметры СО ПД(Ф)Р-5/50 (ГСО 7865-2000). Распределение глубина-доза (рис. 1) измерялось с помощью пачки дозиметрических пленок, чередуемых полиэтиленовыми пленками.

Измерение поверхностной энергии и адгезии

Адгезионные исследования образцов проводили на разрывной машине Zwick/Roell Z010 (Германия). Адгезионограммы получали при отслаивании исследуемых объектов от тестовой адгезионной поверхности: клейкие ленты Dielectric Polymers INC (полная поверхностная энергия $\gamma^T = 22.79$ мДж/м^2, полярная составляющая $\gamma^P = 0.24$ мДж/м^2) и Erich Krause ($\gamma^T = 17.22$, $\gamma^P = 0.49$ мДж/м^2). Скорость и угол отслаивания составляли 10 мм/мин и 90° соответственно.

Регулировка положения мишени

Сравнивались четыре режима облучения, различия между которыми демонстрируются рис. 1, представляющим зависимость “глубина–доза” для 3 МэВ пучка электронов в водо-эквивалентной среде при условии, что толщина облучаемого образца больше или равна пробегу налетающих электронов. Кривая “глубина–доза” имеет максимум, обусловленный обратным рассеянием электронов [4]. Режим M0 предусматривал облучение пленки на воздухе на расстоянии 26 см (≈0.032 г/см^2) от пучкового окна ускорителя в отсутствии обратного рассеяния налетающих электронов. В режимах M1–M3 образец размещался между энерго-поглощающими фильтрами (для обеспечения обратного рассеяния электронов) на расстоянии 0.7 г/см^2 от пучкового окна ускорителя (в максимуме кривой “глубина–доза”). В качестве фильтров использовались слои стекла (0.22 г/см^2) и воды. Суммарная толщина поглощающих слоев (фильтров) и образца составляла не менее 1.5 г/см^2. Поверхность исследуемой пленки непосредственно контактировала с 7 мм слоем воздуха (режим M1), воды (M2) или водного раствора муравьиной кислоты (M3). В всех режимах облучения осуществлялась непрерывная подача воздуха (барботаж) со скоростью 6 дм^3/с. В режимах M2 и M3 толщина барботируемой дисперсии составляла 0.14 г/см^2. Очевидно, что поглощающие фильтры обеспечивают не только наибольшую локальную дозу на поверхности пластиковой пленки, но и в водо-воздушном слое, контактирующем с пластиком.

Пострадиационное хранение образцов

Для оценки стабильности окислительного эффекта сравнивали четыре варианта хранения облученных образцов перед адгезионными испытаниями. В варианте P0 и P1 пленку наносили на адгезив сразу после облучения. В варианте P2 пленку предварительно выдерживали 4 часа на воздухе при 70°C. В варианте P3 пленка выдерживалась 24 ч на воздухе при 20°C. В варианте P4 пленка выдерживалась на воздухе 24 ч при 20°C и

затем 4 ч при 70°С. Пленки, облученные в присутствии воды, перед контактом с адгезивом высушивались 15 мин при комнатной температуре в интенсивном воздушном потоке, создаваемом вентилятором. Пленки, облученные в подкисленной воде, перед сушкой трижды промывали в дистиллированной воде.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Окисление полиэтилена

На рис. 2 показано влияние облучения и пострадиационной обработки на адгезию полиэтилена в сравнении с исходной (необлученной) пленкой и образцом, экспонированным в режиме М0. Очевидно, наибольшая адгезия в режимах М1–М3 наблюдается сразу после облучения (постобработка Р1). При этом присутствие воды или кислоты в воздухе во время облучения (М2, М3) практически не сказывается на адгезионных показателях облученной пленки. Однако окислительный эффект оказывается нестабильным – в режимах М1 и М2 адгезия уменьшается как при комнатной температуре хранения (Р3), так и при пострадиационном нагреве (Р2 и Р4).

Наблюдаемое уменьшение адгезии во время хранения может быть обусловлено, главным образом, двумя конкурирующими пострадиационными процессами. Первый процесс состоит в распаде перекисей с образованием неполярных или малополярных продуктов. Второй процесс состоит в термостимулируемой миграции полярных групп с поверхности пленки в объем. При комнатной температуре (Р3) адгезия пленки, облученной в режимах М1–М3, сохраняется более высокой, чем после термического воздействия (Р2 и Р4). При режиме облучения М2 влияние постобработки примерно такое же, как в режиме М1. Однако постобработка Р3, где нагрев не применялся, сохраняет адгезию более высокой, что свидетельствует о большей стабильности окислительного эффекта, продуцируемого в присутствии воды в режиме М2. Вместе с тем, пострадиационная обработка Р4 в режиме М2 оказывает более сильный негативный эффект, чем в режиме М1.

В режиме облучения М3, адгезия выше, чем в режиме М0, и сохраняется довольно высокой при постобработках Р2 и Р3. Это указывает на более высокую стабильность окислительного эффекта в присутствии муравьиной кислоты в водо-воздушной смеси, омывающей пленку. Более того, постобработка Р3 сохраняет адгезию почти такой же высокой, как Р1 в режимах М1-М3. Однако, за время нагрева при постобработке Р4, адгезия становится меньше.

Очевидно, начальный этап окисления состоит в образовании перекисных радикалов ROO· и гидроперекисей ROOH вследствие присоединения кислорода к алкильным радикалам. Далее перекисные интермедиаты преобразуются в более стабильные соединения (рис. 3). Конечными продуктами окисления полиэтилена являются карбонильные (кетоны и альдегиды) и карбоксильные соединения. Образование спиртов незначительно, по-видимому, из-за конкуренции с реакциями образования других продуктов [4]. Нагрев при постобработках Р2 и Р4 в режимах М1 и М2, приводит к наименьшей адгезии. Такой эффект может быть обусловлен образованием неполярных или малополярных соединений, например, диалкилперекисей, или распадом перекисных соединений с отщеплением воды или кислорода. К тому же, рост температуры облегчает миграцию полярных групп или макрорадикалов с поверхности вглубь пленки, что в случае полиэтилена способствует наблюдаемому термостимулируемому снижению адгезии. Окисление является цепным процессом, обрыв которого обусловлен рекомбинацией радикалов. Энергия активации рекомбинации алкильных макрорадикалов, как правило, несколько меньше энергии активации того же процесса для перекисных макрорадикалов. Поэтому суммарное влияние температуры зависит от относительного вклада каждого из указанных процессов.

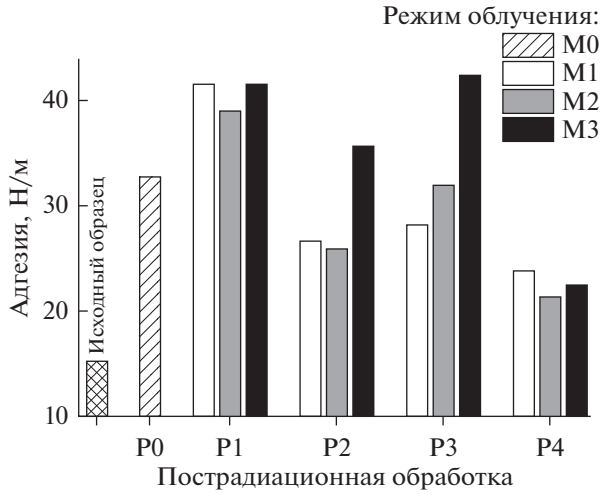

Рис. 2. Адгезия полиэтилена в зависимости от режима облучения и пострадиационной обработки.

Участие муравьиной кислоты приводит к гидрофилизации поверхности пластика за счет более громоздких групп, например, карбоксильных, миграция которых с поверхности пленки вглубь затруднена. Однако длительная выдержка пленки на воздухе приводит к перераспределению кислородсодержащих групп, результатом которого является уменьшение термической стабильности окисленной поверхности.

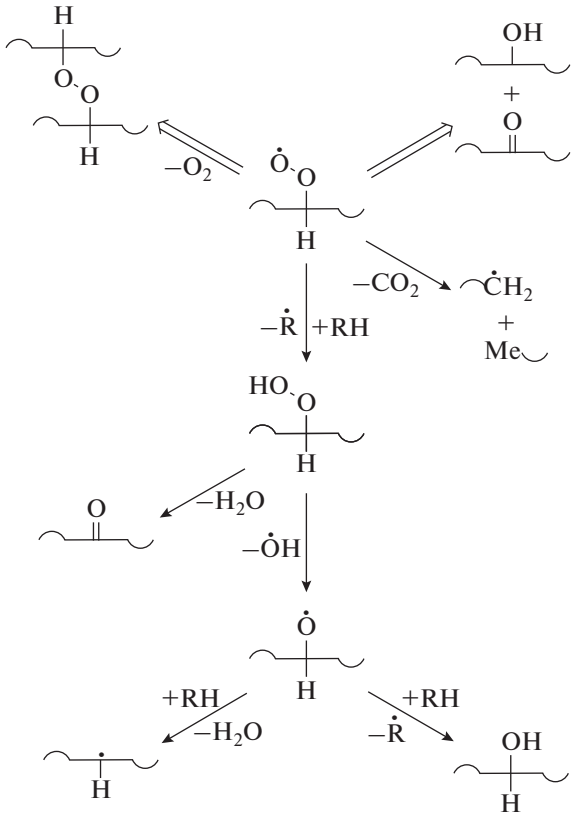

Рис. 3. Пути деградации перекисных радикалов в полиэтилене.

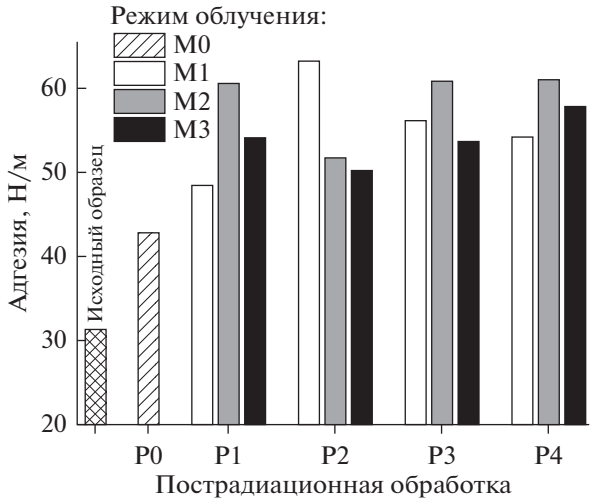

Рис. 4. Адгезия полипропилена в зависимости от режима облучения и пострадиационной обработки.

Окисление полипропилена

Облучение полипропилена при 25 кГр увеличивает адгезию вдвое (рис. 4). Это меньше чем в полиэтилене, где наблюдалось почти трехкратное увеличение адгезии. По сравнению с полиэтиленом, боковые метильные группы затрудняют мобильность макромолекул и макрорадикалов полипропилена, что, в частности, выражается в существенно большем времени жизни полипропиленовых макрорадикалов [4].

При всех вариантах постобработки, режимы облучения M1–M3 обеспечивают более высокую адгезию полипропилена, чем режим M0. В режиме M1, когда образцы облучались в потоке воздуха, наиболее высокая адгезия наблюдается в случае пострадиационного нагрева (P2). Длительная выдержка на воздухе (P3) и последующий нагрев (P4) несколько уменьшают адгезию, но она остается выше, чем и в режиме M0 и в режиме M1 с постобработкой P1. Вероятно, пострадиационная выдержка несколько снижает количество полярных групп, что может быть связано как с медленной диффузией окисленных групп с поверхности в объем, так и с конверсией перекисных групп в малополярные или неполярные группы.

Адгезия пленок, облученных в режиме M2, довольно мало зависит от условий хранения. Варианты постобработки P1, P3 и P4 обеспечивают практически одинаковую адгезию. Однако нагрев (P2) вызывает небольшое снижение адгезии (до 10%). В частности, стабильность пострадиационной адгезии в режиме M2 может быть связана с образованием более стабильных перекисных соединений или с их более высокой концентрацией. Режим M3 также приводит к сравнительно стабильной адгезии, мало зависящей от пострадиационной обработки. Причем адгезия образцов, облученных в присутствии воды (режим M2) и муравьиной кислоты (режим M3), не ниже, чем при постобработке P1 в режиме M1 (облучение в потоке воздуха). Некоторое понижение адгезии, происходящее в режиме M3 по сравнению с режимом M2, может быть связано со снижением роли OH радикалов из-за их захвата ионами и молекулами муравьиной кислоты [7].

Радиолитическое окисление полипропилена на воздухе также состоит в образовании нестабильных перекисных соединений, причем возможно внутримолекулярное распространение цепного окисления [8], порождающее короткие гидропероксидные последовательности (рис. 5). Такой процесс способен поддерживать более высокое содержание поверхностных полярных групп и вносить отличие в окисление полипропилена по сравнению с полиэтиленом.

Влияние воды и муравьиной кислоты на окисление

Радиолиз воды и водных растворов муравьиной кислоты подробно изучен [4, 9, 10], но ранее не рассматривался в приложении к окислению пластиков в трехфазных системах. Очевидно, главный

вклад в косвенное образование алкильных макрорадикалов на поверхности пластиковой пленки, контактирующей с водой, играют OH-радикалы. Они инертны по отношению к кислороду, тогда как большинство гидратированных электронов и H-радикалов быстро исчезают в диффузионно-контролируемых реакциях с кислородом. В частности, радикал HO_2, возникающий при взаимодействие H с кислородом, также способен к более медленному H-отщеплению, или к рекомбинации с алкильными радикалами [4]. Последний процесс может порождать дополнительные перекиси. Однако, некоторые H-радикалы, возникающие из воды непосредственно у поверхности пластика, также могут участвовать в реакциях H-отщепления. По сравнению с OH, радикал H является менее реакционноспособным в H-отщеплении от насыщенных соединений. Вместе с тем, и H- и OH-радикалы способны присоединяться к двойным связям, накапливающимся в полиолефине в процессе облучения. Константы скорости присоединения OH к двойным связям лишь незначительно превосходят константы скорости аналогичных реакций H-радикалов [4].

Муравьиная кислота и ее диссоциированная форма, формиат ион, являются эффективными акцепторами радикальных продуктов радиолиза воды [7, 9–11]. Соответствующие радиолитические превращения сопровождаются образованием короткоживущих гидроксикарбонил ·C(O)OH, формилокси ·OC(O)H и формил ·CHO радикалов [11–13], которые также могли бы участвовать в образовании полярных групп на поверхности пластика посредством рекомбинации с алкильными макрорадикалами. Таким образом, муравьиная кислота, с одной стороны, может понижать вклад радикальных продуктов радиолиза воды в процесс окисления [14, 15], а с другой стороны, может изменять ассортимент кислородсодержащих групп на поверхности пластиковой пленки. Низкая радиационная стойкость муравьиной кислоты и формиата делает их весьма удобными и безопасными добавками в радиационной технологии. Их радиолитические превращения завершаются полным преобразованием в CO_2 и H_2O, что обеспечивает минимальную загрязненность воды, используемой при трехфазном окислении пластика.

Несомненно, при облучении электронами средних энергий, концентрация первичных алкильных радикалов внутри пластиковой частицы размером 50–100 мкм (или пленки) выше, чем на ее поверхности. Однако задача повышения совместимости пластика с битумом и цементом сводится к достижению максимальной концентрации алкильных радикалов и, соответственно, перекисных соединений, именно на поверхности. Радиолиз воды или водного раствора на поверхности пластиковой частицы дает такую возможность – радикалы H-, OH-, HO_2- и другие отрывают водород от поверхностных макромолекул с образованием алкильных макрорадикалов именно на поверхности.

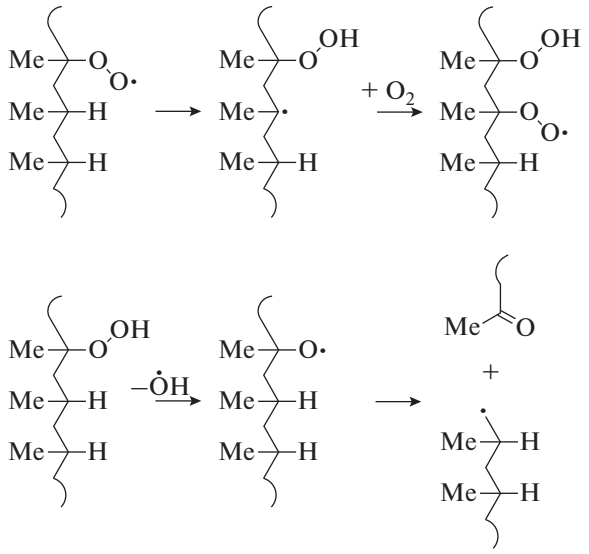

Рис. 5. Внутримолекулярные превращения перекисных макрорадикалов в полипропилене.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, эффективное радиолитическое окисление порошкообразного пластика может быть осуществлено при его диспергировании в водо-воздушной смеси. Образование алкильных макрорадикалов в результате прямого действия излучения на пластик дополняется соучастием мобильных радикалов водного происхождения в повышении концентрации макрорадикалов на поверхности контакта. Это поддерживает высокую вероятность образования поверхностных полярных групп при взаимодействии макрорадикалов с кислородом воздуха в трехфазной системе. Адгезионные испытания показали, что присутствие воды в воздушном потоке, контактирующем с пластиком в процессе облучения, не ухудшает эффективность поверхностного окисления и стабильность адгезионных характеристик пластика.

Однако адгезионные характеристики меняются в процессе хранения облученного пластика. В случае полиэтилена, пострадиационный нагрев или длительная выдержка при комнатной температуре, уменьшает адгезию пленки, облученной в потоке воздуха или в водо-воздушной смеси. Более высокая стабильность окисленного слоя достигается при облучении в воде, содержащей муравьиную кислоту. В случае полипропилена, присутствие воды или водного раствора в воздушном потоке, а также пострадиационный нагрев плен-

ки, облученной в потоке воздуха без воды, увеличивают наблюдаемую адгезию.

Облучение толстого слоя пластикового порошка высокоэнергетическими электронами в водовоздушной смеси позволяет обеспечивать более высокую производительность и более высокую степень поверхностного радиолитического окисления, чем при тонкослойном облучении. К тому же, присутствие воды позволяет повысить безопасность и регулируемость электронно-лучевого окисления. На практике, радиационно-химическое окисление пластикового порошка целесообразно осуществлять непосредственно перед добавлением его к битуму или цементу во избежание снижения адгезии.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке МАГАТЭ (Research Contract No: 24429) с использованием оборудования УНУ КРХИ ИФХЭ РАН (тема АААА-А18-118011190130-0).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ragaert K., Delva L., Van Geem K.* // Waste Manag. 2017. V. 69. P. 24. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.07.044
2. *Singh N., Hui D., Singh R., Ahuja I.P.S., Feo L., Fraternali F.* // Compos. Part B Eng. 2017. V. 115. P. 409. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.09.013
3. *Ponomarev A.V.* // High Energy Chem. 2020. V. 54. P. 194. https://doi.org/10.1134/S0018143920030121
4. *Woods R., Pikaev A.* Applied Radiation Chemistry. Radiation Processing. Wiley, NY. 1994.
5. *Schaefer C.E., Kupwade-Patil K., Ortega M., Soriano C., Büyüköztürk O., White A.E., Short M.P.* // Waste Manag. 2018. V. 71. P. 426. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.09.033
6. *Khusyainova D.N., Shapagin A.V., Ponomarev A.V.* // Radiat. Phys. Chem. 2022. V. 192. P. 109918. https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2021.109918
7. *Ponomarev A.V., Bludenko A.V., Makarov I.E.* // Mendeleev Commun. 2002. V. 12. P. 92 https://doi.org/10.1070/MC2002v012n03ABEH001583
8. Handbook of plastics recycling. F La Mantia (ed). Rapra Technology, Shrewsbury UK, 2002.
9. *Ponomarev A.V., Ershov B.G.* // Environ. Sci. Technol. 2020. V. 54. P. 5331. (https://doi.org/) https://doi.org/10.1021/acs.est.0c00545
10. *Kim J.C., Kim D.H., Kim D.K., Kim Y., Makarov I.E., Pikaev A.K., Ponomarev A.V., Seo Y.T., Han B.* // High Energy Chem. 1999. V. 33. P. 359.
11. *Horne G.P., Zalupski P.R., Daubaras D.L., Rae C., Mezyk S.P., Mincher B.J.* // Water Res. 2020. V. 186. P. 116314. https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116314
12. *Elm J., Jørgensen S., Bilde M., Mikkelsen K.V.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. V. 15. P. 9636. https://doi.org/10.1039/c3cp50192b
13. *Iuga C., Alvarez-Idaboy J.R., Vivier-Bunge A.* // J. Phys. Chem. A. 2011. V. 115. P. 5138. https://doi.org/10.1021/jp201517p
14. *Rosado-Reyes C.M., Francisco J.S.* // J. Phys. Chem. A. 2006. V. 110. P. 4419. https://doi.org/10.1021/jp0567974
15. *Petty J.T., Harrison J.A., Moore C.B.* // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 11194. https://doi.org/10.1021/j100145a013