

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ
РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ

УДК 544.54

РАДИОЛИТИЧЕСКОЕ ПОДКИСЛЕНИЕ ПЛАСТИКОВ

© 2022 г. Е. М. Холодкова^а, А. В. Шапагин^а, А. В. Пономарев^{а, *}

^аФГБУН 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 24.03.2022 г.

После доработки 24.03.2022 г.

Принята к публикации 10.05.2022 г.

По сравнению с необлученными пластиками, радиационное окисление поливинилхлорида и полиэтилентерефталата приводит к ухудшению прочности создаваемых на их основе цементно-полимерных композитов. Основной причиной такого эффекта является радиационно-индуцируемое образование кислот. Соответственно, при иммобилизации пластиков в цементные матрицы следует отдавать предпочтение методам радиолитического модифицирования поверхности, не приводящим к образованию кислотных продуктов, или же методам, совместимым с пост-радиационной нейтрализацией кислотных продуктов.

Ключевые слова: радиационное окисление, поливинилхлорид, полиэтилентерефталат, цемент, прочность

DOI: 10.31857/S0023119322050060

Вопросы рационального обращения с пластиковыми отходами привлекают сегодня повышенное общественное и научное внимание. Одним из перспективных направлений утилизации пластиковых отходов рассматривается их иммобилизация в новые композиционные материалы структурного и неструктурного применения. В частности, крупнотоннажными матрицами для иммобилизации могли бы служить дорожные и строительные материалы на основе цемента или битума [1, 2]. Основным условием успешной иммобилизации пластиков является их совместимость с другими компонентами композитов. Методы радиационной прививочной полимеризации и радиационного окисления выглядят в этой связи весьма привлекательными, поскольку позволяют повышать содержание полярных групп на поверхности пластиковых частиц [2, 3].

Радиационное окисление, как правило, заключается в облучении пластикового порошка на воздухе или в водовоздушной дисперсии и, таким образом, выглядит одним из наиболее простых методов повышения совместимости пластиков с другими материалами [3–5]. Однако продукты радиолитического окисления могут иметь различные функциональные группы и, в частности, группы, способные ухудшать свойства композитов. В настоящей работе рассматривается влияние радиационно-стимулируемого окисления поливинилхлорида (ПВХ) и полиэтилентерефталата (ПЭТ) на прочность цементно-пластиковых композитов.

Исследовались воздушно-сухие порошки ПВХ и ПЭТ с размером частиц ≤ 0.1 мм, приготовленные из стандартных бесцветных пищевых контейнеров с помощью режущего измельчителя Powteq FM200 (Япония). Порошки предварительно промывались водой и обезжиривались в этиловом спирте. Источником излучения служил линейный ускоритель LINS-03-350 (RadiaBeam Systems, США) с горизонтальным несканируемым пучком (3 МэВ энергия электронов, 4 мкс длительности импульса и 50 Гц частота повторения импульсов). Средняя мощность дозы с учетом задержки между импульсами составляла 135 Гр/с. Поглощенная доза составляла 25 кГр. Облучение проводилось при комнатной температуре ($25 \pm 2^\circ\text{C}$) в стеклянном сосуде в потоке воздуха (псевдооживленный слой) со скоростью 6 $\text{дм}^3/\text{с}$. Толщина облучаемого слоя составляла 1.3 $\text{г}/\text{см}^2$.

Сравнивалась прочность кубических образцов ($10 \times 10 \times 10$ мм), приготовленных из смеси кварцевого песка (фракция 0.15–0.25 мм) и цемента М500 с массовым отношением 3/1. К смеси добавлялось от 1 до 15 мас. % облученного или необлученного пластикового порошка. После добавления воды и приготовления пасты, образцы помещались в кубические формы, уплотнялись и выдерживались во влажном состоянии 48 ч. После высушивания (3 дня на воздухе) образцы следовали на прочностные испытания, проводимые с использованием разрывной машины Zwick/Roell Z010 (Германия).

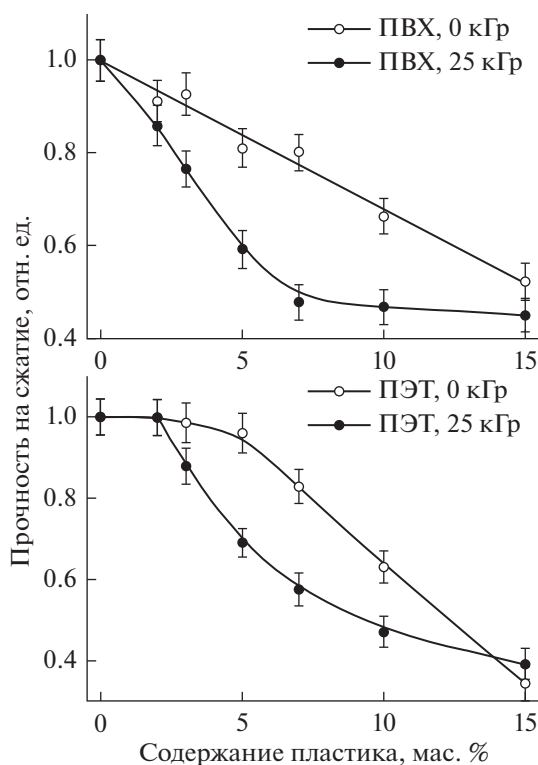


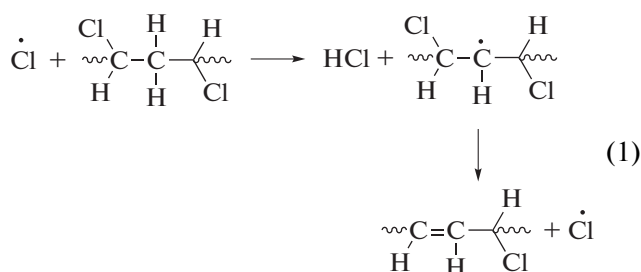
Рис. 1. Прочность на сжатие для цементно-песчаных образцов в зависимости от содержания облученных и необлученных порошков ПВХ и ПЭТ.

Результаты испытаний свидетельствуют, что прочность образцов, содержащих необлученный ПВХ, почти линейно уменьшается с ростом содержания пластика (см. рис. 1). В свою очередь, в образцах на основе необлученного ПЭТ, введение до 3–4% пластика оказывает малое влияние на прочность. Однако более высокое содержание пластика также приводит к почти линейному уменьшению прочности композита. Слабая начальная зависимость прочности от содержания необлученного ПЭТ указывает на возможность его иммобилизации в небольших количествах в цементно-песчаную композицию без особого вреда для прочности.

Облучение обоих пластиков на воздухе оказывает негативное влияние на прочность формируемых из них композитов (см. рис. 1). По сравнению с необлученным ПВХ, убыль прочности композита по мере увеличения содержания облученного пластика увеличивается более чем вдвое. Также существенное снижение прочности наблюдается для облученного ПЭТ. Однако такое снижение начинается при содержании пластика выше $\approx 2\%$. Несомненной причиной такого эффекта являются радиационно-индуцируемые изменения свойств пластиков. Внутри композита

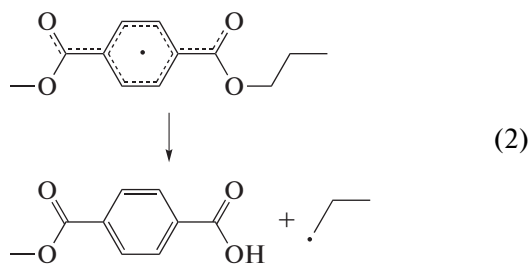
цемент взаимодействует только с поверхностью пластиковых частиц. Соответственно, основной негативный эффект связан с изменением поверхностных свойств пластика, причем в первую очередь свойств, обусловленных окислением.

Среди продуктов окисления особого внимания заслуживают карбоксильные группы и свободные кислоты. Радиационно-стимулируемое окисление большинства пластиков при доступе кислорода приводит к образованию карбоксильных групп [3], что связано с особенностями разложения перекисных радикалов и перекисей. В частности, карбоксильные группы в радиационно-окисленных полиолефинах регистрируются методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. ПВХ и ПЭТ относятся к числу пластиков, для которых радиолитическое образование кислот наиболее характерно. С точки зрения радиационной стойкости, ПВХ относится к преимущественно сшивающимся полимерам. Однако сшивание сопровождается элиминированием HCl с выходом от 0.23 до 0.75 мкмоль/Дж в зависимости от условий радиолитического окисления. Образование HCl обусловлено преимущественно реакциями H-отрыва посредством радикалов Cl



Промежуточный алкильный радикал склонен к распаду с элиминированием очередного радикала Cl, что обуславливает возможность цепного развития дегидрохлорирования. В присутствии кислорода, выход HCl возрастает в 2.5–3 раза по сравнению с облучением без доступа кислорода [3].

ПЭТ относится к преимущественно деструктурирующимся пластикам [3]. Главными газообразными продуктами радиолиза являются CO и CO₂. Выход оксидов не превышает 0.025 мкмоль/Дж, однако свидетельствует о важной роли –C(O)O– группы в радиолитической деструкции ПЭТ. В макрорадикале ПЭТ, неспаренный электрон делокализуется между карбонильными группами, окружающими бензольное кольцо. Несоответствие структуры этих участков в макромолекуле и в макрорадикале приводит к конфигурационному напряжению, результатом чего является преимущественный разрыв связи C–O, находящейся в β-положении относительно радикального центра. Таким образом, распад макрорадикала (или катион-радикала) приводит в конечном итоге к появлению концевой карбоксильной группы



Радиолиз на воздухе может также увеличивать образование кислот в результате распада перекисных радикалов [3–5].

Цемент довольно чувствителен к кислотам [6–8]. Типичный клинкер, используемый в производстве цемента, имеет примерный состав 67% CaO, 22% SiO₂, 5% Al₂O₃, 3% Fe₂O₃ и 3% других компонентов. Большинство этих компонентов реакционноспособны по отношению к кислотам. Конечными продуктами взаимодействия цементного камня с кислотой являются гель кремнекислоты, а также

соответствующие соли Ca, Al и Fe. Основное значение имеет образование кальциевых солей, представляющих собой более рыхлые, нестойкие и легко выщелачиваемые водой образования. В частности, при воздействии HCl на соли (где X – заменяемый анион) возникают хлориды



Образование хлоридов в присутствии свободной соляной кислоты в наибольшей степени способствуют рыхлости получаемого цементного камня, прежде всего из-за хлористого кальция. При сравнимых концентрациях, действие кислот или кислотообразующих газов на цементные материалы по силе значительно превосходит действие наиболее агрессивных солей или щелочей [7, 8]. Высокомолекулярные органические кислоты, подобно молочной, уксусной и яблочной кислотам, также оказывают агрессивное воздействие на бетон. Они способны разрушать бетон даже в воздушно-сухом состоянии без участия воды. Естественно, при небольших дозах излучения, когда концентрация кислотных групп на поверхности относительно невелика, взаимодействие цемента с кислотой происходит в локальных областях. Однако роль этих локальных дефектов в понижении прочности существенно увеличивается с ростом концентрации облученного пластика в композите.

Таким образом, при разработке методик имобилизации пластиков в цементные матрицы, следует обращать внимание на подкисление пластиков, т.е. на образование кислотных продуктов радиолиза и радиационно-стимулируемого окисления. Кислоты способны оказывать негативное влияние на прочность получаемых композитов. Соответственно, приоритетной задачей становится поиск путей радиационного модифицирования поверхности пластика, не приводящих к образованию кислотных продуктов, или же путей экономичной нейтрализации кислотных продуктов.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке МАГАТЭ (Research Contract No: 24429) с использованием оборудования УНУ КРХИ ИФХЭ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schaefer C.E., Kupwade-Patil K., Ortega M., Soriano C., Büyükköztürk O., White A.E., Short M.P. // Waste Manag. 2018. V. 71. P. 426. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.09.033>
2. Ponomarev A.V. // High Energy Chem. 2020. V. 54. P. 194. <https://doi.org/10.1134/S0018143920030121>

3. Woods R., Pikaev A. Applied Radiation Chemistry. Radiation Processing. Wiley, NY. 1994.
4. 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>
5. Vcherashnyaya A.S., Mikhailova M.V., Shapagin A.V., Poteryaev A.A., Stepanenko V.Yu, Ponomarev A.V. // High Energy Chem. V. 55. P. 295. <https://doi.org/10.1134/S0018143921040159>
6. Justnes H., Elfgren L., Ronin V. // Cement and Concrete Research. 2005. V. 35. P. 315. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.05.022>
7. van Oss H.G., Padovani A.C. // Journal of Industrial Ecology. 2002 V. 6. P. 89. <https://doi.org/10.1162/108819802320971650>
8. Locher F.W. Cement : Principles of production and use, Düsseldorf, Germany: Verlag Bau + Technik GmbH, 2006