

УДК 541.15:541.515:543.422.27

СОВМЕСТНОЕ ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СДВИГОВОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ И ГАММА-ОБЛУЧЕНИЯ НА ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНА

© 2020 г. Г. В. Малков^а, С. В. Демидов^а, С. Р. Аллаяров^{а, *}, В. Г. Никольский^{б, **},
К. Д. Семавин^а, А. Т. Капашаров^а, Ю. В. Подвальная^а

^аИнститут проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, 142432 Россия

^бИнститут химической физики Российской академии наук, Москва, 119991 Россия

*E-mail: sadush@icp.ac.ru

**E-mail: vadnik@chph.ac.ru

Поступила в редакцию 01.10.2019 г.

После доработки 21.10.2019 г.

Принята к публикации 21.10.2019 г.

В ходе γ -облучения полиэтилена происходит постепенная его аморфизация, сопровождающаяся понижением температуры и теплоты плавления. Почти полная аморфизация полимера с образованием сшивок наступает по данным ДСК при дозе 1400 Мрад. При этом в полимере еще сохраняется незначительная доля кристалличности с теплотой плавления 6.2 Дж/г, что почти на порядок ниже теплоты плавления 118 Дж/г не облученного полиэтилена. В зависимостях от дозы облучения прослеживаются условных три области изменения параметров кривых ДСК – при дозах до 200 Мрад, от 200 до 800 Мрад, и свыше 800 Мрад, связанные с различной дозовой зависимостью скорости одновременно протекающих процессов сшивки и деструкции макромолекул полимера, а также радиационного отжига напряженных участков. Высокотемпературное сдвиговое измельчение полиэтилена, разрушая кристаллическую структуру, приводит к снижению модуля тепловых эффектов плавления и кристаллизации полимера.

Ключевые слова: полиэтилен, гамма-облучение, высокотемпературное сдвиговое измельчение, параметры ДСК

DOI: 10.31857/S0023119320020138

Полиэтилен (ПЭ) – многотоннажный термопласт, широко применяемый в различных отраслях промышленности, транспорта, в быту и в сельском хозяйстве. Постоянный рост производства и потребления полимерных материалов все более обостряет экологические проблемы, связанные с увеличением их отходов. Наиболее эффективным способом утилизации отходов ПЭ является их повторное использование, оно позволяет существенно экономить первичное сырье (прежде всего нефть) и электроэнергию. Хотя основные методы и процессы переработки ПЭ и других полиолефинов подробно описаны в литературе [1–4], проблем, связанных с утилизацией полимерных отходов, достаточно много [5]. Их решение невозможно без создания эффективных способов переработки вторичного полимерного сырья, а также методов его модификации с целью повышения качества; без создания специального оборудования для его переработки. Перспективным в этом отношении является вторичная переработка отходов полимеров методом высокотем-

пературного сдвигового измельчения (ВСИ), основанном на принципе наковальни Бриджмена – явление множественного растрескивания твердого тела и разрушении его на отдельные частицы в условиях интенсивного сжатия и одновременного деформирования сдвигом, осуществляемых при оптимально высоких температурах (например, в температурном интервале предплавления кристаллических или аморфно-кристаллических материалов) [6, 7]. При этом твердое тело полностью разрушается и превращается в высокодисперсный порошок с удельной поверхностью от 0.1 до 10 м²/г в зависимости от типа измельчаемого материала. Метод ВСИ хорошо зарекомендовал себя в переработке автомобильных шин и других резинотехнических материалов [8–11]. Он также был предложен для переработки отходов политетрафторэтилена (ПТФЭ) после радиационной обработки [12, 13], поскольку ПТФЭ из-за особых физико-химических свойств не перерабатывается обычными для термопластов способами. Низкая стойкость ПТФЭ к γ -радиации [14] позволила

предложить радиоллиз как предварительную стадию процесса измельчения отходов ПТФЭ [15]. Радиация, проводя молекулярно-топологические превращения [16–19] и частично разрушая макромолекулу [14], увеличивает число дефектов, позволяющих достичь критического значения для реологического взрыва. Из отходов ПТФЭ после переработки ВСИ получают тонкие порошки средних размеров около 100–300 мкм [15].

Одним из факторов, тормозящих широкое практическое применение данного способа радиационно-механического измельчения для других полимерных отходов, является отсутствие понимания механизма влияния радиации или других внешних факторов на процесс ВСИ, а также на свойства полученных продуктов переработки. В данной работе этот вопрос рассматривается на примере γ -облученного ПЭ.

Радиационные превращения в ПЭ изучены достаточно широко [20–39], и широко применяются на практике [20, 21, 25]. Под влиянием ионизирующих излучений различной мощности (рентгеновские лучи [29], γ -лучи [30], нейтроны [31], протоны [32, 33], быстрые электроны [34, 35], α -частицы [36]) в ПЭ происходят глубокие радиационно-химические и структурные изменения. В ходе облучения ПЭ излучением высоких энергий могут протекать одновременно и независимо друг от друга процессы: образование химических связей между макромолекулами – сшивание [37]; разрыв связей в главных цепях и образование молекул меньшей длины – деструкция [25]; появление и изменение числа и расположения двойных связей [38, 39]; окисление [33, 40]; увеличение с дозой γ -облучения весового содержания цепей в структуре аморфного блока в аморфно-кристаллической структуре полимера [41] и др. процессы, которые в зависимости от дозы и условий облучения приводят к различным конечным продуктам. По типу процесса наиболее сильно влияющего на свойства облученного полимера, ПЭ можно считать преимущественно радиационно-сшивающимся [25, 27], и самым перспективным полиолефином для использования радиационного способа сшивки [28].

Целью настоящей работы явилось исследование влияния ВСИ на термические свойства γ -облученного ПЭ.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовали отходы производства полиэтилена высокого давления без технологических и других примесей. Радиоллиз γ -лучами ^{60}Co проводили на установке УНУ “Гамма-100” ИПХФ РАН при 65°C на воздухе.

Измельчение предварительно γ -облученных образцов ПЭ проводили с использованием специаль-

ных роторных диспергаторов при 100°C, принцип работы которых в режиме так называемого “непрерывного реологического взрыва” описаны в работах [6, 7].

Термический анализ образцов, определение температуры фазовых переходов и энтальпий процессов плавления и кристаллизации проводили с использованием дифференциального сканирующего калориметра DSC822e (METTLER TOLEDO, Швейцария). Для этого навеску образца массой 5–8 мг в токе азота охлаждали до –100°C, выдерживали при этой температуре 5 мин, а затем проводили сканирование в температурном интервале –100...+200...–100°C, со скоростью 10°C/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

На кривой ДСК исходного ПЭ регистрируется эндотермический пик плавления с максимумом при 110.4°C и ступенька стеклования при –29.3°C (рис. 1а, кривая 1). В зависимости от дозы γ -облучения ПЭ наблюдается изменение формы ДСК – термограмм как при нагревании радиоллизованного ПЭ (рис. 1а, кривые 2–6), так и в ходе его охлаждения до комнатной температуры после нагрева до 190°C (рис. 2а, кривые 2–6). Анализ кривых позволил получить набор параметров ДСК для облученных образцов ПЭ (рис. 3 и 4). Представленные на рис. 3 кривые зависимости температур максимумов скорости плавления (кривая 1), кристаллизации (кривая 3) и температуры стеклования (кривая 5) от дозы облучения ПЭ могут быть условно разделены на три участка: (I) – область снижения значений параметров ДСК при дозах облучения до 200 Мрад, (II) – область доз от 200 до 800 Мрад, когда наблюдается повышение значений этих параметров, и область (III) дозовой зависимости, где происходит спад рассматриваемых параметров ДСК с последующим их выходом на слабо меняющиеся значения при дозах облучения свыше 1200 Мрад.

Известно [42], что при относительно малых дозах облучения в матрице ПЭ, облученной γ -лучами проявляется эффект быстрого падения прочностных свойств, связанных с разрушением в полимерной матрице узлов физической сетки, т.е., при начальных стадиях радиационного воздействия именно напряженные микроучастки матрицы становятся первичными очагами радиационного повреждения ПЭ. Не исключено, что наблюдаемые изменения при дозах облучения до 200 Мрад могут быть связаны также с дезорганизацией кристаллической структуры облученного ПЭ за счет разрушения напряженных участков. Действительно, снижение температур кристаллизации и плавления в облученном до 200 Мрад ПЭ сопровождается уменьшением теплоты плавления (рис. 4, кривая 1) и теплоты кристаллизации

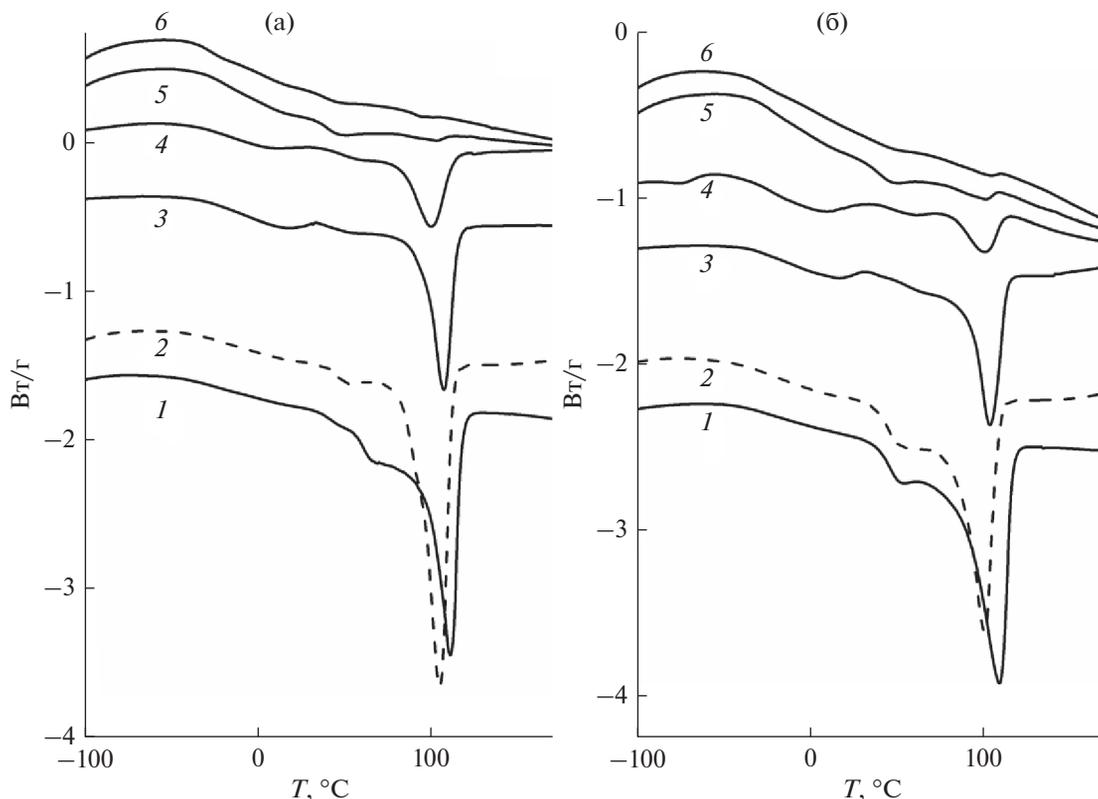


Рис. 1. Зависимость формы ДСК-термограмм образцов ПЭ, полученных при нагреве от -100°C со скоростью $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, от дозы γ -облучения до (а) и после (б) пострадиационного помола. Дозы γ -облучения (Мрад): 0 (1), 128 (2), 670 (3), 1000 (4), 1400 (5) и 2200 (6).

облученного полимера (рис. 4, кривая 3). Видимо, к типичным радиационно-химическим процессам, одновременно протекающим в ходе облучения ПЭ, следует отнести также инициирование радиационным облучением релаксационных процессов, происходящих в областях остаточных напряжений.

При повышении дозы γ -облучения от 200 до 830 Мрад на кривой ДСК облученного ПЭ происходит обратное — наблюдается заметное повышение температуры максимума пика кристаллизации и плавления до температуры фазовых переходов не облученного ПЭ. Характер изменения температуры плавления и кристаллизации, а также теплоты этих процессов от дозы γ -облучения в значительной степени зависят от влияния радиации на содержание и структуру кристаллической фазы ПЭ. По всей видимости, часть получившихся именно при дозах 200–830 Мрад радиационного воздействия макромолекул ПЭ способны относительно легко упорядочиваться, и образовывать структурные области близкие по своим термическим характеристикам к кристаллитам не облученного ПЭ.

Доза облучения от 1400 до 2200 Мрад приводит к полной деградации кристаллической структуры, и, соответственно, резкому уменьшению теплоты

плавления ПЭ. Теплота плавления полимера после 2200 Мрад облучения уменьшается до 2.6 Дж/кг, по сравнению с теплотой плавления 118 Дж/кг не облученного ПЭ. Следует отметить, что температура радиолитического разложения 65°C , по всей видимости, сильно облегчает прохождения межмолекулярных радиационно-химических процессов сшивки/прививки макромолекул ПЭ под пучком γ -лучей, поскольку в данной области температур наблюдается эффективная релаксация макромолекул в аморфной фазе (межузловые сегменты псевдосетки) и переход полимерных сегментов данного топологического блока в золь-состояние [41].

Иной, чем в зависимостях температур кристаллизации и плавления, ход кривой наблюдается в зависимости температуры стеклования ПЭ от дозы облучения (рис. 3а, кривая 5). Температура стеклования ПЭ повышается с дозой облучения и при дозе 200 Мрад она составляет -6.9°C , в отличие от температуры стеклования -29.3°C не облученного ПЭ. Затем, в области доз 200–800 Мрад увеличение дозы облучения не приводит к заметным изменениям температуры стеклования, и она сохраняется в пределах $-6.9^{\circ}\text{C} \dots -5.2^{\circ}\text{C}$. При дальнейшем повышении дозы облучения наблюдается постепенное снижение температуры стек-

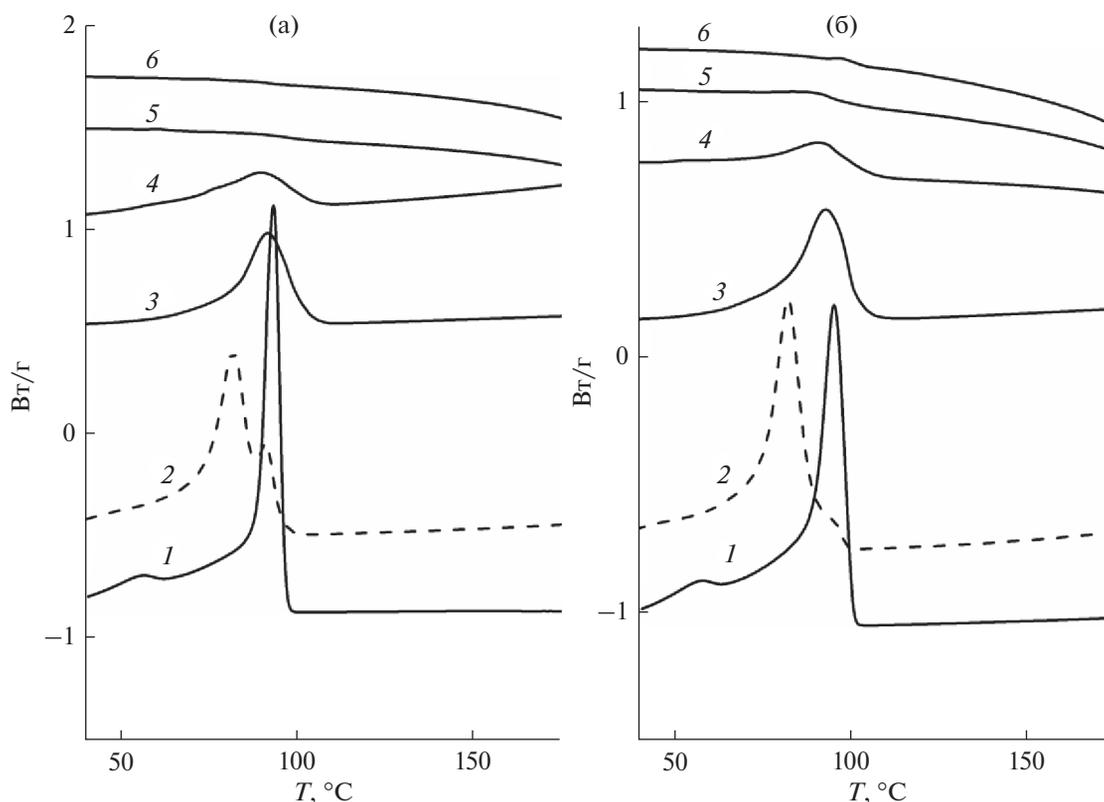


Рис. 2. Зависимость формы ДСК-термограмм образцов ПЭ, полученных при охлаждении от 200°C со скоростью 10°C/мин, от дозы γ -облучения до (а) и после (б) пострадиационного помола. Дозы γ -облучения (Мрад): 0 (1), 128 (2), 670 (3), 1000 (4), 1400 (5) и 2200 (6).

лования и при дозе облучения 2200 Мрад она опускается до $-26,6^\circ\text{C}$, близкой к температуре стеклования $-29,3^\circ\text{C}$ не облученного ПЭ. Подобное изменение температуры стеклования от дозы облучения ПЭ – резкий подъем более чем на 20°C , стабилизация температуры стеклования, а затем постепенное ее обратное снижение до исходного значения является результатом совместного влияния реакций сшивки–прививки–образования более напряженных трехмерных структур и деструкции макромолекул. Таким образом, происходит наложение двух процессов – сшивки преимущественно при малых дозах радиолитического разрушения макромолекул преимущественно при высоких дозах. Возможно, что при дозах 200–800 Мрад образцы облученного ПЭ представляют собой некий полимер-полимерный композит, содержащий гель слабосшитого полимера и золь относительно низкомолекулярного полимера (с широким ММР), причем последний относительно легко кристаллизуется.

Зависимость формы ДСК-термограмм образцов ПЭ, измельченных методом ВСИ после облучения γ -излучением от дозы радиолитического разрушения приведена на рис. 1б и 2б. Изменения в их общем виде в зависимости от дозы облучения совпадает с изме-

нениями на кривых ДСК не подвергнутого измельчению ПЭ (рис. 1а и 2а). Однако ВСИ приводит к некоторым изменениям в параметрах ДСК, которых легко заметить при анализе рис. 3. В результате измельчения облученного дозой от 200 до 800 Мрад ПЭ наблюдаются изменения в температурах плавления (рис. 3, кривая 2), стеклования (рис. 3, кривая 4) и кристаллизации (рис. 3, кривая б). ВСИ приводит к снижению теплоты плавления и кристаллизации ПЭ (рис. 4), что свидетельствует о разрушении его кристаллической структуры.

Сопоставление кривых ДСК исходного, γ -облученного и пострадиационно измельченного ПЭ показывает, что часть получившихся при облучении дозой 500–800 Мрад макромолекул ПЭ способны относительно легко упорядочиваться. Вследствие чего, увеличиваются температуры максимумов скорости кристаллизации и плавления (пиков) практически до значений не облученного полимера вне зависимости от того был или не был полимер пострадиационно измельчен. Увеличение дозы приводит к большему вкладу деструкции, отсюда уменьшение кристалличности и скорости кристаллизации.

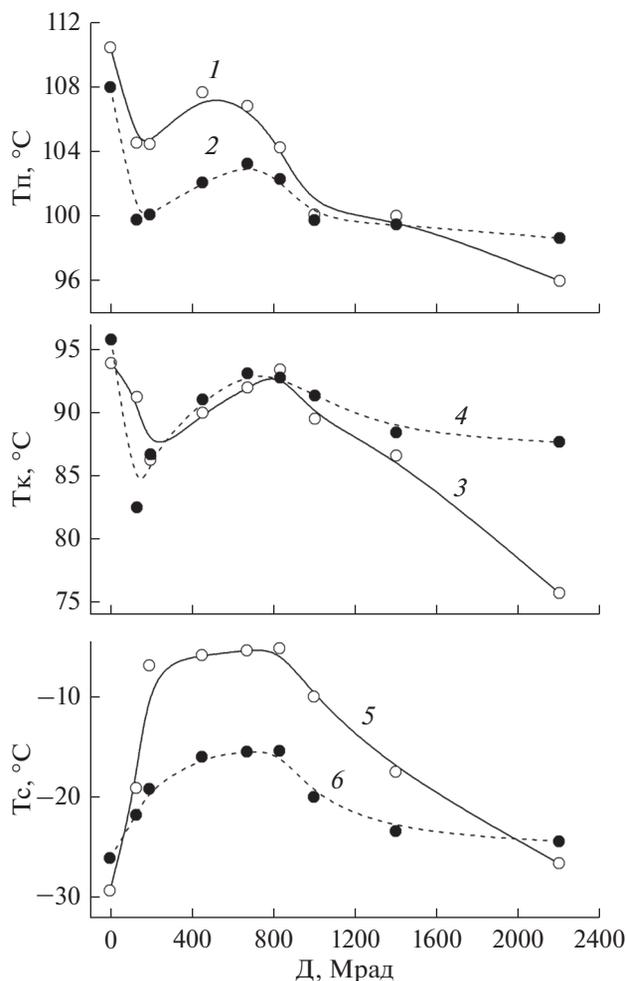


Рис. 3. Зависимость температуры максимума скорости плавления (1, 2), температуры максимума скорости кристаллизации (3, 4 подписи на этом графике местами перепутаны) и температуры стеклования (5, 6) ПЭ от дозы γ -облучения до (1, 3, 5) и после (2, 4, 6) пострадиационного помола.

Сравнительный анализ термических свойств γ -облученного ПЭ до и после ВСИ, приведенных на рис. 3 и 4 позволяет сделать следующие выводы:

- температура максимума скорости плавления неизмельченного ПЭ выше, чем измельченного. Поэтому можно предположить, что размер кристаллитов в образцах без измельчения больше вплоть до дозы 1000 Мрад;

- резкое снижение кристалличности при дозах до 200 Мрад сопровождается снижением температур максимума плавления и кристаллизации, а также уменьшением теплоты плавления и кристаллизации как γ -облученного, так и пострадиационно измельченного ПЭ.

- облучение дозой 128 Мрад затрагивает далеко не все цепи ПЭ, и облученный образец имеет смешанную кристаллическую структуру с двумя низко- и высокотемпературными плечами теплоты кристаллизации, интенсивность высокотем-

пературной области сильно снижается после измельчения полимера;

- согласно зависимости температуры максимума скорости кристаллизации от дозы облучения, скорость кристаллизации для ПЭ без измельчения при малых дозах значительно выше, чем в измельченном, а при дозах больше 1000 Мрад, наоборот, она ниже, чем в измельченном ПЭ;

- в целом, модуль тепловых эффектов плавления и кристаллизации для образцов без измельчения больше, следовательно, не измельченный ПЭ имеет более упорядоченную структуру и легче реструктурируется, чем измельченный.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по теме № 0089-2019-0008 Государственного задания, № гос. регистрации АААА-А19-119041090087-4 с использованием оборудования

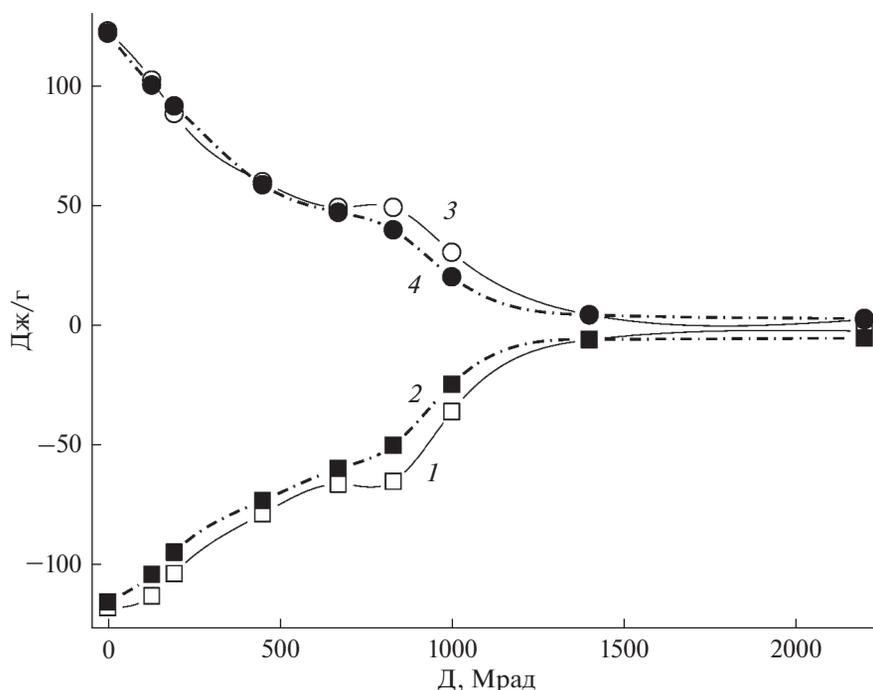


Рис. 4. Зависимость тепловых эффектов плавления (1, 2) и кристаллизации (3, 4) образцов ПЭ от дозы γ -облучения до (1, 3) и после (2, 4) пострадиационного помола. Скорость нагрева и охлаждения $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. $293 \text{ Дж/г} \sim 100\%$ кристалличности.

Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН и УНУ “Гамма-100” ИПХФ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Холмс—Уолкер В.А. Переработка полимерных материалов / Пер. с англ. под ред. М.Л. Фрийдмана. М.: Химия, 1979. 304 с.
2. Мантиа Ф.Ла. Вторичная переработка пластмасс / Пер. с англ. под ред. Г.Е. Заикова. С-Пб.: Профессия, 2006. 400 с.
3. Sheirs J. Polymer Recycling. Science, Technology and Applications. John Wiley and Sons, 1998. 591 p.
4. Thakur V.K. Recycled Polymers: Chemistry and Processing, Volume 1. Leatherhead: Smithers Information Limited. 2015. 358 p.
5. Рахимов М.А., Рахимова Г.М., Иманов Е.М. // Фундаментальные исследования. 2014. № 8. С. 331.
6. Wolfson S.A., Nikolskii V.G. // Polymer Engineering and Science. 1997. V. 37. № 8. P. 1294.
7. Бальбердин В.Н., Никольский В.Г. // Техника машиностроения. 1998. № 4. С. 94.
8. Никольский В.Г. // Вторичные ресурсы. 2002. № 1. С. 48.
9. Никольский В.Г., Внукова Л.В., Вольфсон С.А., Дударева Т.В., Красоткина И.А. // Вторичные ресурсы. 2002. № 6. С. 45.
10. Никольский В.Г., Красоткина И.А. // Строительная орбита. 2009. № 12. С. 50.
11. Никольский В.Г., Вольфсон С.А., Дударева Т.В., Красоткина И.А. // Наука производству. 2002. № 3(53). С. 13.
12. Аллаяров С.Р., Никольский В.Г., Шарпатов В.А., Кисперт Л.Д., Диксон Д.А., Белов Г.П. // Материалы научно-практической конференции по проблеме: “Полимеризационные пластмассы, производство и переработка, 2006”. Санкт-Петербург, Россия, 2006, С. 117.
13. Аллаяров С.Р., Никольский В.Г., Дударева Т.В., Шарпатов В.А., Кисперт Л.Д., Диксон Д.А. // Материалы IV Международной Конференции “Сотрудничество для решения проблем отходов”, Харьков, Украина, 2007. С. 123.
14. Allayarov S.R., Konovalikhin S.V., Olkhov Yu.A., Jackson V.E., Kispert L.D., Dixon D.A., Ila D., Lappan U. // J. Fluor. Chem. 2007. V. 128. P. 575.
15. Аллаяров С.Р., Никольский В.Г., Ольхов Ю.А., Дударева Т.В. // Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность-2017. Севастополь, Россия, 2017. С. 64.
16. Ольхов Ю.А., Аллаяров С.Р., Чернышева Т.Е., Баркалов И.М., Кисперт Л.Д., Трешер Ж.С., Фернандес Р.Е., Никелс Д.Е. // Химия высоких энергий. 2006. Т. 40. № 5. С. 355.
17. Allayarov S.R., Olkhov Yu.A., Dixon D.A., Nikles D.E. // High Energy Chemistry. 2014. V. 48. № 2. P. 134.
18. Allayarov S.R., Olkhov Yu.A., Muntele C.I., Dixon D.A., Ila D. // Химия высоких энергий. 2014. Т. 48. № 3. С. 162.

19. *Ольхов Ю.А., Аллаяров С.Р., Мунтеле К.И., Диксон Д.А.* // Химия высоких энергий. 2014. Т. 48. № 3. С. 175.
20. *Князев В.К., Сидоров Н.А.* Облученный полиэтилен в технике. М.: Химия, 1974. 215 С.
21. *Сирота А.Г.* Модификация структуры и свойства полиолефинов. М.: Химия, 1984. 247 с.
22. *Смирнов Ю.Н., Ольхов Ю.А., Аллаяров С.Р., Лесни-чая В.А., Белов Г.П.* // Пластмассы. 2008. № 2. С. 12.
23. *Доул М.* Радиационная химия макромолекул. М.: Атомиздат, 1978. С. 259.
24. *Абрамов В.В., Чалая Н.М.* // Пластмассы. 2003. № 5. С. 4.
25. *Иванов В.С.* Радиационная химия макромолекул. Л.: Химия, 1988. С. 320.
26. *Ольхов Ю.А., Аллаяров С.Р., Смирнов Ю.Н., Оль-хова О.М., Белов Г.П.* // Химия высоких энергий. 2005. № 6. С. 428.
27. *Пикаев А. К.* Современная радиационная химия: Твердое тело и полимеры: Прикладные аспекты, М.: Наука. 1987. 448 С.
28. *Carosena M., Giuseppe G., Umberto P.* // Mater. and Manuf. Processes. 2003. V. 18. № 1. P. 135.
29. *Coffey T., Urquhart S.G., Ade H.* // J. Electron Spec- troscopy and Related Phenomena. 2002. V. 122. P. 65.
30. *Elsharkawy E.R., Hegazi E.M., Abd El-megeed A.A.* // International J. Materials Chemistry and Physics. 2015. V. 1. № 3. P. 384.
31. *Tabata Y.* // J. Nuclear Materials. 1985. V. 133. P. 781.
32. *Foti A.M., Calcagno L., Baratta G.A., Spinella F., Straz- zulla G.* // Radiation Effects and Defects in Solids. 1990. V. 112. № 3. P. 61.
33. *Allayarov S.R., Shaimukhametova I.F., Bogdanova S.A., Belov G.P., Golodkov O.N., Dixon D.A.* // High Energy Chemistry. 2018. V. 52. № 4. P. 294.
34. *Ziaie F., Anvari F., Ghaffari M., Borhani M.* // Nukleon- ika. 2005. V. 50. № 3. P. 125.
35. *Qu B., Rarby B.* // Polymer Engineering & Science. 2004. V. 35. № 14. P. 1161.
36. *Charlesby A., Woods R.J.* // European Polymer J. 1965. V. 1. № 3. P. 161.
37. *Lyons B.J.* // Nature. 1962. V. 195. P. 690.
38. *Charlesby A., Gould A.R., Ledbury K.J.* // P. Roy. Soc.A.-Math. Phy. 1964. V. 277. № 1370. P. 348.
39. *Johnson W.C., Lyons B.J.* // Radiation Physics and Chemistry. 1995. V. 46. № 4–6. P. 829.
40. *Kim S., Nho Y.Ch.* Controlling of Degradation Effects in Radiation Processing of Polymers. Vienna: IAEA, 2009. P. 85.
41. *Ольхов Ю.А., Аллаяров С.Р., Смирнов Ю.Н., Оль-хова О.М., Белов Г.П., Кисперт Л.Д., Трешер Ж.С., Никелс Д.Е.* // Химия высоких энергий. 2007. Т. 41. № 6. С. 488.
42. *Аллаяров С.Р., Смирнов Ю.Н., Белов Г.П., Кис- перт Л.Д., Трешер Ж.С., Никельс Д.Е.* // Химия вы- соких энергий. 2005. Т. 39. № 5. С. 343.