

УДК 678.742.046:541.14

В.П.Гордиенко, О.Н.Мустьяца, Г.Н.Ковалева

ДЕЙСТВИЕ УФ-ОБЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ СИСТЕМ ЛИНЕЙНЫЙ ПОЛИЭТИЛЕН—ДИОКСИД ТИТАНА РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ *

Проведено сравнительное исследование структуры и свойств линейного полиэтилена под воздействием дисперсного и наноразмерного диоксида титана, а также УФ-облучения на композиционные материалы. Установлены оптимальные концентрации указанных диоксидов для повышения физико-механических характеристик полимерных материалов и стабильности их структуры и свойств при воздействии УФ-облучения. Полученные результаты объясняются с позиций структурной, термодинамической и кинетической активности добавок неорганической природы.

ВВЕДЕНИЕ. Современные полимерные материалы представляют собой многокомпонентные системы, содержащие, кроме основного компонента — полимерного связующего, различные добавки, в основном неорганической природы. Их введение в полимеры необходимо, поскольку свойства большинства высокомолекулярных соединений нуждаются в улучшении. Такое физическое модифицирование полимеров рационально использовать для крупнотоннажных материалов.

В последнее время в значительных объемах применяются композиционные материалы на основе кристаллизующихся полимеров, типичным представителем которых является линейный полиэтилен.

Следует отметить, что влияние вводимых в кристаллизующийся полимер дисперсных и наноразмерных добавок неорганической природы на свойства композиционных материалов определяется тем, что, во-первых, добавки влияют на процесс формирования структуры полимера, во-вторых, их присутствие в полимерном материале сказывается на его поведении при различных воздействиях [1]. Эффективность влияния зависит от размера, состояния поверхности, концентрации частиц добавки, характера распределения их в полимере.

Целесообразно влияние добавок на полимер рассматривать комплексно, то есть изучение процесса модифицирования должно включать одновременно изучение структуры на различ-

ных уровнях ее организации и свойств полимерных композиций. Это необходимо для разработки общих принципов целенаправленного регулирования свойств полимеров путем их физического модифицирования добавками неорганической природы.

В данной работе проведено сравнительное исследование структуры на различных уровнях ее организации и комплекса физико-механических свойств линейного полиэтилена (ПЭ) под воздействием дисперсного и наноразмерного диоксида титана, а также УФ-облучения на полученные композиционные материалы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Объект исследования — ПЭ со средневязкостной молекулярной массой $9.5 \cdot 10^4$ и степенью кристалличности 54 %. В качестве дисперсной добавки использовали диоксид титана (ГОСТ 9808-84) рутильной формы (P-1) с размером частиц менее 1 мкм и удельной поверхностью $3-7 \text{ м}^2/\text{г}$. Наноразмерной добавкой служил диоксид титана, синтезированный по методике [2] с удельной поверхностью $77 \text{ м}^2/\text{г}$, размером частиц $30-50 \text{ нм}$. Добавки в ПЭ вводились в количестве $0.1-3.0 \%$ об. Из композиций, полученных гомогенизацией расплава полимера с добавками диоксида титана в пластографе Брабендера (40 мин при 453 К), методом горячего прессования (давление 35 МПа при температуре 443 К в течение 20 мин) изготавливали пленки толщиной 50 ± 5 и 200 ± 10 мкм, а также таблетки диаметром 10 мм и толщиной 3 ± 0.1 мм. По аналогичному режиму об-

* Работа выполнена согласно договору о творческом сотрудничестве между Национальным транспортным университетом МОН Украины (Киев) и Институтом природно-технических систем РАН (Сочи).

рабатывали полимер, не содержащий добавок. Образцы подвергали воздействию нефилтрованного излучения ртутно-кварцевой лампы ДРТ-1000 в атмосфере воздуха в течение 20–120 ч при температуре 298 ± 5 К при периодическом переворачивании.

ИК-спектроскопическое исследование структуры полученных образцов ПЭ проводили на спектрофотометре Spexord M-80 с использованием дифференциального метода записи ИК-спектров [3]. Содержание гель-фракции (сшитых макромолекул) и количество привитого полимера на частицах добавок устанавливали, экстрагируя несвязанные макромолекулы ПЭ и свободные частицы диоксида титана кипящим толуолом до постоянного веса остатка. Средневязкостную относительную молекулярную массу определяли на лабораторном капиллярном вискозиметре в растворе 1-хлорнафталина при температуре 403 К. Частицы добавок и гель-фракцию предварительно удаляли фильтрованием горячих растворов.

Рентгенографическое исследование кристаллической структуры образцов ПЭ (степень кристалличности и высота складки кристаллитов) осуществляли на дифрактометре ДРОН-3, а средние размеры сферолитов определяли оптико-микроскопическим методом в тонких пленках с помощью поляризационного микроскопа МИН-8.

Процессы плавления и кристаллизации исходного ПЭ и содержащего добавки диоксида титана до и после УФ-облучения исследовали методом дифференциального термического анализа на дериватографе Q-1500 D фирмы МОМ. Термограммы процессов плавления и кристаллизации образцов ПЭ регистрировали при скорости нагревания и охлаждения 10 К/мин в интервале температур 298–453 К. Из термограмм по положению основного пика устанавливали температуры фазовых переходов (плавления и кристаллизации) полиэтилена (с точностью ± 1 К).

В качестве физико-механических свойств композиций ПЭ определяли их разрушающее напряжение при растяжении (σ_p) и относительное удлинение при разрыве (ϵ_p), скорость растяжения образцов составляла $6.6 \cdot 10^{-4}$ м/с.

Твердость образцов ПЭ измеряли по Бригеллю [4]. В связи с ограничением воздействия УФ-облучения на толщину полимера ~ 100 мкм

[5] значения микротвердости поверхности образцов ПЭ находили с помощью прибора ПМТ-3, учитывая опыт работ [6, 7]. Для расчета физико-механических характеристик композиций ПЭ использовали значения 7 параллельных образцов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. В ИК-спектрах ПЭ, содержащего наноразмерный TiO_2 (*n*- TiO_2) и дисперсный рутил (P-1), наблюдается полоса поглощения при 1430 см^{-1} и усиление поглощения в области $1000\text{--}1300 \text{ см}^{-1}$ при значительном содержании диоксидов титана в ПЭ и УФ-облучении композиций, что обусловлено образованием химических связей Ti-O-C и Ti-C [1]. Образование таких связей более характерно для систем ПЭ — наноразмерный TiO_2 , чем ПЭ — P-1. По-видимому, химическое взаимодействие макромолекул ПЭ и неорганических добавок в процессе термомеханического и фотохимического взаимодействий в значительной мере зависит от природы поверхности частиц этих добавок, которая более активна в случае наноразмерного диоксида титана.

Результаты ИК-спектроскопического исследования химического взаимодействия макромолекул ПЭ с поверхностью дисперсных и наноразмерных частиц TiO_2 в процессе термомеханического и фотохимического превращений подтверждаются при гель-золь-анализе указанных систем количеством привитого полимера и содержанием гель-фракции в зависимости от концентрации добавок и времени УФ-облучения исследованных композиций (табл. 1).

После сжигания гель-фракции композиций ПЭ при температуре 873 К установлено, что количество привитого полимера и содержание гель-фракции растут с повышением концентрации добавок *n*- TiO_2 и P-1, а также с увеличением времени УФ-облучения композиций. Причем содержание гель-фракции полимера во всех случаях меньше, чем количество привитых макромолекул ПЭ, а эффективность этих процессов падает от *n*- TiO_2 к P-1.

Исходя из приведенных данных, можно считать доказанным, что часть макромолекул ПЭ химически связаны с поверхностью частиц *n*- TiO_2 и P-1 после термомеханического и фотохимического воздействия на композиции полимера. Эти частицы, вероятно, также связаны с пространственной сеткой полимера. Очевидно также, что часть энергии УФ-излучения расходуется не на

Т а б л и ц а 1

Влияние концентрации добавок (ϕ) и времени (τ) УФ-облучения ПЭ с 3 % добавок на количество привитого полимера (P) и содержание гель-фракции (G) в композициях

ϕ , %	P , %		G , %	
	<i>n</i> -TiO ₂	P-1	<i>n</i> -TiO ₂	P-1
0.1	—	—	—	—
0.2	3	—	—	—
0.5	5	—	3	—
1.0	7	3	5	2
2.0	9	5	7	3
3.0	11	7	9	5
τ , ч	<i>n</i> -TiO ₂	P-1	<i>n</i> -TiO ₂	P-1
40	14	9	12	7
80	16	12	14	9
120	18	14	16	11

фотоокисление и фотодеструкцию полимера [5], а на фотосшивание макромолекул ПЭ и их химическую прививку к поверхности частиц указанных добавок. Различие в эффективности влияния этих добавок на структуру ПЭ связано с природой и величиной удельной поверхности исследованных диоксидов титана.

Структурообразование ПЭ, содержащего добавки неорганической природы, при охлаждении расплава полимера может начаться с кристаллизации макромолекул, химически связанных с поверхностью твердых частиц. Такое предположение для ПЭ, содержащего дисперсный TiO₂, было сделано ранее [8] и может быть реализовано в полимерных композициях с высокодисперсными добавками другой природы.

Характер влияния дисперсных и наноразмерных частиц TiO₂ на параметры кристаллической структуры ПЭ сильно зависит от концентрации, размеров и природы поверхности этих частиц (табл. 2).

Видно, что при кристаллизации полиэтилена в присутствии добавок P-1 и *n*-TiO₂ средние размеры сферолитов уменьшаются в 3–5 раз при одновременном

возрастании степени кристалличности, высоты складки кристаллитов, а также температур плавления и кристаллизации ПЭ. Наиболее эффективные изменения кристаллической структуры полимера происходят при введении до 2 % P-1 и 0.2–0.5 % *n*-TiO₂. Подобные эффекты, обусловленные действием частиц твердой добавки в качестве инициаторов кристаллизации (ИК) полимера, реализуются в случае химической прививки макромолекул ПЭ на поверхности дисперсных и наноразмерных частиц (ср. табл. 1 и 2). Инициаторы кристаллизации способствуют образованию более термодинамически равновесной, плотно упакованной и однородной кристаллической структуры полимера. Следует также учесть, что частицы *n*-TiO₂ соизмеримы с высотой складки кристаллитов ПЭ. Это в значительной мере должно влиять на кинетику и термодинамику кристаллизации полимера и его надмолекулярную структуру.

Изменение кристаллической структуры ПЭ приводит к усилению межмолекулярного взаимодействия и ограничению диффузии кислорода воздуха в объеме полимера, что должно сопровождаться снижением интенсивности деструкции макромолекул под действием УФ-облуче-

Т а б л и ц а 2

Влияние концентрации добавок (ϕ) на параметры кристаллической структуры ПЭ

Параметры структуры	Добавки	ϕ , %						
		0	0.1	0.2	0.5	1.0	2.0	3.0
$D_{сф}$, мкм	<i>n</i> -TiO ₂	25	21	17	12	9	7	5
	P-1	25	23	21	18	13	9	8
K , %	<i>n</i> -TiO ₂	54	58	61	62	61	60	61
	P-1	54	55	57	58	61	62	61
L_{002} , нм	<i>n</i> -TiO ₂	20.0	21.0	23.0	23.0	23.0	22.5	22.5
	P-1	20.0	20.0	20.5	21.5	22.5	22.5	22.5
$T_{пл}$, К	<i>n</i> -TiO ₂	402	404	406	406	406	405	405
	P-1	402	402	403	404	405	404	402
$T_{кр}$, К	<i>n</i> -TiO ₂	388	390	393	394	393	393	392
	P-1	388	388	389	390	391	390	388

П р и м е ч а н и я. $D_{сф}$ — средние размеры сферолитов; K — степень кристалличности; L_{002} — высота складки кристаллитов; $T_{пл}$ — температура плавления; $T_{кр}$ — температура кристаллизации.

ния. Действительно, чем выше структурная активность добавок (табл. 2), тем менее интенсивно накапливаются карбонильные группы и снижается молекулярная масса полиэтилена при УФ-облучении композиций (табл. 3).

Т а б л и ц а 3

Влияние УФ-облучения на оптическую плотность полосы поглощения при 1720 см^{-1} (числитель) и молекулярную массу (знаменатель $\cdot 10^{-3}$) полиэтилена, содержащего 2 % Р-1 и 0.2 % *n*-TiO₂

τ^*	ПЭ	ПЭ с Р-1	ПЭ с <i>n</i> -TiO ₂
0	0.3/95	0.3/95	0.3/95
40	1.0/55	0.5/79	0.4/82
80	1.5/36	0.8/70	0.7/77
120	1.7/28	1.2/64	1.0/70

* τ — время УФ-облучения.

Известно [9], что при действии УФ-облучения на ПЭ может происходить упорядочение относительно коротких и подвижных фрагментов аморфных цепей, образующихся при фотодеструкции, с возникновением новой кристаллической фазы (кристаллиты с несовершенной внутренней структурой). Снижение интенсивности фотодеструкции может приводить к уменьшению выхода относительно низкомолекулярных фрагментов макромолекул, ответственных за образование в процессе УФ-облучения дополнительных кристаллитов малого размера, за счет которых уменьшается средний размер кристаллитов ПЭ, увеличивается общая кристалличность и растут сферолиты полимера (табл. 4). Такие изменения кристаллических параметров полимера характерны для исходного ПЭ. В то же время для полимера, содержащего добавки Р-1 и *n*-TiO₂, наблюдается стабилизация кристаллических параметров ПЭ в процессе УФ-облучения указанных композиций (табл. 4), что коррелирует с изменением молекулярной структуры (фотоокисление, фотодеструкция) этих же композиций (табл. 3). Температуры плавления и кристаллизации облученных УФ образцов ПЭ также коррелируют с изменениями структуры полимера на молекулярном и надмолекулярном уровнях (табл. 4).

Детальный анализ табл. 3 и 4 указывает на

влияние природы диоксида титана на молекулярную и надмолекулярную структуру линейного ПЭ при УФ-облучении полимерных композиций. Чем выше эффективность взаимодействия частиц *n*-TiO₂ с макромолекулами ПЭ, тем более устойчива структура композиционных материалов на молекулярном и надмолекулярном уровнях к действию УФ-облучения.

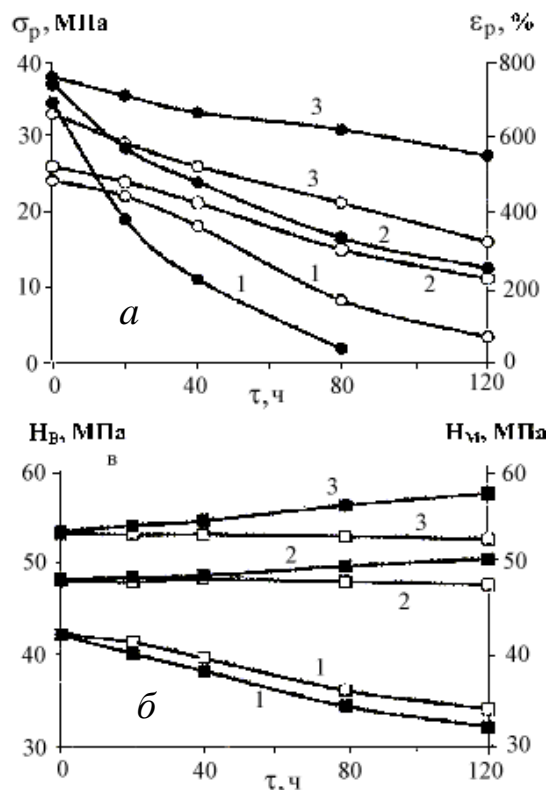
Изменения в структуре ПЭ, происшедшие под влиянием дисперсного и наноразмерного диоксида титана, а также УФ-облучения, отражаются на физико-механических характеристиках композиционных материалов. На рисунке, *a* приведена зависимость разрушающего напряжения при растяжении и относительного удлинения при разрыве от времени УФ-облучения образцов ПЭ,

Т а б л и ц а 4

Влияние УФ-облучения на параметры кристаллической структуры исходного ПЭ и содержащего 2 % Р-1 и 0.2 % *n*-TiO₂

Параметры структуры	τ	ПЭ	ПЭ с Р-1	ПЭ с <i>n</i> -TiO ₂
$D_{\text{сф.}}$, мкм	0	25	9	17
	40	25	10	18
	80	28	8	20
	120	35	10	21
K , %	0	54	62	61
	40	55	62	63
	80	58	63	62
	120	60	63	63
L_{002} , нм	0	20.0	22.5	23.0
	40	19.0	22.5	22.5
	80	18.5	22.5	23.0
	120	17.5	23.0	23.5
$T_{\text{пл.}}$, К	0	402	404	406
	40	401	404	404
	80	399	404	405
	120	398	405	406
$T_{\text{кр.}}$, К	0	388	390	393
	40	387	389	392
	80	385	387	391
	120	383	386	390

П р и м е ч а н и е. Обозначения величин те же, что в табл. 2 и 3.



Зависимость разрушающего напряжения при растяжении σ_p (O) и относительного удлинения при разрыве ϵ_p (O) (a), твердости по Бринеллю H_B (•) и микротвердости H_M (■) (б) от времени УФ-облучения (τ) исходного ПЭ (1) и содержащего 2 % P-1 (2) и 0.2 % *n*-TiO₂ (3).

содержащих оптимальные концентрации диоксида титана. Видно, что приведенные характеристики УФ-облученного ПЭ, содержащего P-1 и *n*-TiO₂, являются результатом совместного действия термомеханического и фотохимического процессов, происшедших на уровне макромолекул и кристаллической структуры линейного полиэтилена.

Присутствие в ПЭ структурно-активных частиц P-1 и *n*-TiO₂, играющих роль инициаторов кристаллизации полимера, приводит к возрастанию прочности композиционных материалов и даже к некоторому увеличению их деформируемости при растяжении (рисунок, a), что обусловлено образованием более совершенной кристаллической структуры полиэтилена (табл. 2).

В процессе УФ-облучения происходит закономерное уменьшение σ_p и ϵ_p композиционных материалов на основе ПЭ, что связано с фотоокислением и фотодеструкцией макромолекул полимера (табл. 3), а также с разупорядочением его надмолекулярной структуры вследствие образования новой кристаллической фазы [9] и роста сферолитов (табл. 4). Такие изменения в надмолекулярной структуре характерны только в исходном ПЭ. Понижение прочностных и деформационных свойств композиционных материалов, содержащих P-1 и *n*-TiO₂, с увеличением времени УФ-облучения обусловлено только процессами фотоокисления и фотодеструкции макромолекул ПЭ, так как надмолекулярная структура полимера в таких композициях устойчива к действию УФ-облучения (табл. 4).

Представляет интерес изменение твердости композиционных материалов на основе ПЭ, содержащего P-1 и *n*-TiO₂ (рисунок, б), в связи с различием в изменении параметров надмолекулярной структуры при кристаллизации расплава ПЭ с указанными добавками (табл. 2). Причем для определения влияния УФ-облучения на твердость материалов необходимо также измерение этой характеристики в поверхностном слое ~100 мкм.

Характер влияния добавок диоксида титана на твердость композиционных материалов на основе ПЭ почти аналогичен свойствам этих материалов при растяжении. Добавки P-1 и *n*-TiO₂ в ПЭ дают вполне ощутимый эффект в увеличении твердости композиционных материалов, что согласуется с изменением параметров надмолекулярной структуры полимера (рисунок, б, табл. 2).

Действие УФ-облучения на твердость исследуемых композиционных материалов также определяется изменением молекулярной и надмолекулярной структуры ПЭ. Причем для исходного ПЭ фотоокисление и фотодеструкция приводят к падению твердости материалов. В то же время активные добавки P-1 и *n*-TiO₂ за счет благоприятного изменения надмолекулярной структуры ПЭ стабилизируют твердость композиционных материалов и даже несколько повышают ее значения в поверхностных слоях этих материалов при увеличении времени УФ-облучения (рисунок, б). Повышение значений микротвердости в сравнении с твердостью образцов ПЭ по Бринеллю однозначно связано с упрочнением поверхности композиционных материалов при воздействии УФ-облучения. Такое УФ-легиро-

вание поверхности композиционных полимерных материалов на основе ПЭ наблюдалось ранее для других систем полимер—неорганическая добавка [10].

ВЫВОДЫ. Таким образом, среди исследованных добавок диоксида титана более эффективным стабилизатором линейного ПЭ к действию УФ-облучения является наноразмерный TiO_2 , в меньшей мере — дисперсный рутил Р-1. Химическая прививка макромолекул ПЭ на поверхности частиц этих добавок приводит к иницированию кристаллизации полимера при повышенной температуре, что улучшает параметры его надмолекулярной структуры. Благодаря образованию стабильной структуры происходит снижение интенсивности деструктивных процессов ПЭ при УФ-облучении композиционных материалов. Следствием этого является стабильность физико-механических свойств ПЭ, содержащего активные добавки $n\text{-TiO}_2$, в процессе УФ-облучения.

Целесообразно процесс стабилизации кристаллизующегося полимера с неорганическими дисперсными добавками к действию УФ-облучения рассматривать с позиций структурной, термодинамической и кинетической активности этих добавок [11]. Как показано в табл. 2, присутствие добавок (Р-1 и $n\text{-TiO}_2$) в линейном ПЭ приводит к тому, что кристаллизация полимера начинается при более высокой температуре, то есть в условиях большей подвижности макромолекул. Это сопровождается образованием более крупных кристаллитов и повышением степени кристалличности полимера. При этом кристаллическая часть ПЭ переходит в более термодинамически равновесное состояние, что положительно отражается на стабильности структуры и свойств кристаллизующегося полимера во времени при воздействии УФ-облучения. Неупорядоченные участки кристаллизующегося полимера при формировании композиционного материала фиксируются твердыми высокодисперсными частицами добавок диоксида титана в менее равновесном состоянии, чем в исходном ПЭ, аналогично аморфным полимерам [12].

В результате твердые частицы TiO_2 при охлаждении расплава ПЭ способствуют переводу его кристаллической части в более равновесное, а аморфной (неупорядоченной) — в менее равновесное состояние. В обоих случаях это при-

водит к стабилизации структуры и физико-механических свойств полимера при УФ-облучении, но по разным механизмам. Структура и свойства кристаллической части ПЭ стабилизируются за счет структурной и термодинамической активности частиц диоксида титана. Кинетическая активность этих добавок проявляется в ограничении подвижности макромолекул и их стабилизации в неупорядоченных (аморфных) областях кристаллизующегося полимера. По-видимому, все три фактора активности введенных в ПЭ добавок TiO_2 находятся в зависимости от степени дисперсности, природы и величины удельной поверхности частиц диоксида титана.

Результаты данной работы совместно с ранее опубликованными данными [1] следует использовать при получении полимерных нанокомпозитов на основе кристаллизующихся термопластов и воздействии на них УФ-облучения.

РЕЗЮМЕ. Проведено порівняльне дослідження структури і властивостей лінійного поліетилену під впливом дисперсного та нанорозмірного діоксиду титану, а також УФ-опромінення на композиційні матеріали. Встановлено оптимальні концентрації вказаних діоксидів для підвищення фізико-механічних характеристик полімерних матеріалів та стабільності їх структури і властивостей під впливом УФ-опромінення. Отримані результати пояснюються з позицій структурної, термодинамічної та кінетичної активності добавок неорганічної природи.

SUMMARY. Comparative study of structure and properties of linear polyethylene under effect of dispersed and nanosized titanium dioxide as well as under UV-irradiation effect on composite materials was undertaken. Optimal concentrations of the given dioxides for improvement of physical and mechanical properties of polymeric materials, their structural stability and properties permanency under UV-irradiation effect were determined. The results obtained are explained by structural, thermodynamic and kinetic activity coefficient of inorganic additives.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гордиенко В.П., Мустьяца О.Н., Ковалёва Г.Н. // Укр. хим. журн. -2013. -79, № 8. -С. 117—122.
2. Коваленко И.В., Черненко Л.В., Хайнаков В.И. и др. // Там же. -2008. -74, № 3. -С. 52—54.
3. Гордиенко В.П., Ковалёва Г.Н. // Энциклопедия инженера-химика. -М.: Наука и технология, 2010. -№ 3. -С. 12—16.

4. Малкин А.Я., Аскадский А.А., Коврига В.В. Методы измерения механических свойств полимеров. -М.: Химия, 1978.
5. Ренби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. -М.: Мир, 1978.
6. Курицына А.Д. // Завод. лаборатория. -1967. -23, № 8. -С. 1009—1010.
7. Гордиенко В.П., Соломко В.П. // Высокомолекуляр. соединения. -1970. -12А, № 2. -С. 300—305.
8. Акутин М.С., Озеров Г.М., Каргин В.А. // Пласт. массы. -1966. -№ 12. -С. 32—33.
9. Асланян В.М., Вардамян В.И., Фелекян С.С. // Там же. -1989. -№ 10. -С. 30—32.
10. Гордиенко В.П., Сальников В.Г. // Там же. -2011. -№ 12. -С. 48—50.
11. Соломко В.П. Наполненные кристаллизующиеся полимеры. -Киев: Наук. думка. 1980.
12. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. -М.: Химия, 1977.

Национальный транспортный университет
МОН Украины, Киев
Институт природно-технических систем РАН, Сочи

Поступила 17.03.2014