

Ковальова Г.М., Гордієнко В.П., д-р хім. наук, Мустяца О.Н., канд. хім. наук

ВПЛИВ НАНОРОЗМІРНОГО TiO₂ Й УФ-ОПРОМІНЕННЯ НА БУДОВУ І ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЛІНІЙНОГО ПОЛІЕТИЛЕНА

Анотація. На прикладі великотонажного термопласту (лінійного поліетилену), який містить домішки нанорозмірного діоксиду титану, експериментально доведено, що термомеханічний та фотохімічний вплив на отримані полімерні нанокompозити призводить до такої зміни молекулярної і надмолекулярної структури полімера, при якій збільшується міцність та тепловитривалість матеріалів при підвищеній температурі.

Ключові слова: термопластичний полімер, УФ-опромінення, структура, нанорозмірний діоксид титану, механічний і фотохімічний вплив.

Анотация. На примере многотоннажного термопласта (линейного полиэтилена), содержащего добавки наноразмерного диоксида титана, экспериментально показано, что термомеханическое и фотохимическое влияние на полученные полимерные нанокompозиты приводит к такому изменению молекулярной и надмолекулярной структуры полимера, при котором происходит увеличение прочности и теплостойкости материалов при повышенных температурах.

Ключевые слова: термопластичный полимер, УФ-облучение, структура, наноразмерный диоксид титана, механическое и фотохимическое влияние.

Annotation. Large - scale thermoplastics (linear polyethylene) with nanometric titanium dioxide additive as a case study shows that thermo mechanical and photochemical effect on polymeric nanocomposites obtained changes the molecular and over molecular polymeric structure what makes the materials stronger under higher temperature and increased heat distortion.

Keywords: thermoplastic polymers, UV-irradiation, structure, nanometric titanium dioxide, mechanical and photochemical effect.

Відомо, що зміну структури полімерів, які кристалізуються, на різних рівнях її організації і їхніх властивостей можна досягти під впливом термомеханічного навантаження [1, 2] і УФ-опромінення [3]. Зазначені впливи підсилюються при введенні в полімери, що кристалізуються, твердих добавок неорганічної природи [1, 3, 4]. Останнім часом як такі добавки використовуються нанорозмірні дисперсні сполуки, у тому числі діоксид титану [5]. При цьому за рахунок механохімічних і фотохімічних процесів відбувається окиснення, деструкція, зшивання й інші перетворення макромолекул [1-4]. Деякі із цих процесів відбуваються при введенні й гомогенізації добавок у розплавах полімерів [1].

Утворення хімічних зв'язків між компонентами в полімерах з неорганічними добавками під впливом термомеханічного й фотохімічного впливу повинне бути найбільш ефективно з погляду модифікування властивостей полімерних матеріалів. Про можливість утворення таких зв'язків були припущення, однак доказ існування хімічних зв'язків між макромолекулами й поверхнею неорганічних добавок після термомеханічної обробки й УФ-опромінення цих систем відомий тільки для деяких об'єктів [6-9].

Мета роботи - показати вплив нанорозмірного діоксида титану й УФ-опромінення на термічну стійкість кристалічної структури й властивості лінійного поліетилену при підвищених температурах.

Досліджували композиції на основі поліетилену високої щільності (ПЕ) зі середньов'язкістною молекулярною масою $9,5 \times 10^4$ і ступенем кристалічності 54%. Як добавка був використаний діоксид титану, синтезований за методикою, викладеною в роботі [10], з питомою поверхнею $77 \text{ м}^2/\text{г}$ і розміром часток 30-50 нм. Добавка в ПЕ вводилася в кількості від 0,5 до 7,0 об. %. Змішання компонентів проводилося у вигляді сухих порошоків і в розплаві полімеру. Гомогенізація добавки в розплаві полімеру здійснювалася в пластографі Брабендера протягом 40 хв при температурі 453 К. Такий режим змішування ПЕ з діоксидом титану дозволив одержати величину середнього квадратичного відхилення розподілу часток добавки в полімері в межах 0,85-0,90, що свідчить про високу однорідність композицій. За аналогічним режимом оброблявся полімер, що не містить добавки. Зразки для дослідження являли собою плівки товщиною 50 ± 5 мкм і 200 ± 10 мкм, а також таблетки діаметром 10 мм і товщиною $3 \pm 0,1$ мм, отримані гарячим пресуванням під тиском 35 МПа при

температурі 443 К протягом 20 хв. Зразки піддавалися впливу нефільтрованого випромінювання ртутно-кварцової лампи ДРТ-1000 в атмосфері повітря протягом 20 - 120 год при температурі 298 ± 5 К при періодичному перекиданні, так само як у роботі [7].

ІК-спектроскопічне дослідження структури отриманих зразків ПЕ проводили на спектрофотометрі "Specord" М-80 з використанням диференціального методу запису (ДМЗ) ІК-спектрів, що надійно зарекомендувало себе раніше для встановлення взаємодії між дисперсними добавками й полімером [7-9]. Методика ДМЗ дозволяє компенсувати склад композиційних матеріалів і проявляти тільки фактори впливу на ці матеріали (термомеханічний, фотохімічний). ІК-спектри реєстрували при кімнатній температурі. Визначення вмісту гель-фракції й кількості щепленого полімеру на частках добавки проводилося шляхом екстракції незв'язаних макромолекул ПЕ й вільних нанорозмірних часток діоксида титану киплячим толуолом до постійної ваги залишку.

Рентгенографічне дослідження кристалічної структури зразків ПЕ здійснювали на дифрактометрі ДРОН-3, що мав нагрівальну комірку. Оптико-мікроскопічне дослідження структури зразків ПЕ проводили за допомогою мікроскопа МІН-8 у поляризованому світлі з використанням нагрівального столика.

Як властивості композиційних матеріалів на основі ПЕ визначали руйнівне напруження при розтяганні (σ_p), теплостійкість по Вика (T_v). σ_p зразків ПЕ вимірювали за допомогою універсальної розривної машини EZ-40, постаченою нагрівальною камерою, при швидкості руху затиску 50 мм/хв. T_v визначали по температурі розм'якшення термопластичних матеріалів при навантаженні 1 кг на індентор площею 1 мм² і швидкості нагрівання 2 К/хв. Для розрахунку фізико-механічних характеристик композицій ПЕ використовували значення 7 паралельних зразків.

ІК-спектроскопічне дослідження структури композицій ПЕ- TiO_2 показало наявність нових смуг поглинання, положення й інтенсивність яких залежить від кількості уведених добавок. В ІК-спектрах ПЕ, що містить нанорозмірний TiO_2 , чітко видні власні смуги поглинання полімеру, положення й інтенсивність яких зберігаються, а так само характерний фон в області 700-2000 см⁻¹, що підсилюється зі збільшенням вмісту добавки. При вмісті TiO_2 понад 5% стає помітним поява індивідуальної смуги при 1430 см⁻¹. Поява поглинання в даній

області, як вважають автори роботи [6], обумовлена хемосорбцією макромолекул ПЕ на поверхні часток TiO_2 , що відбувається внаслідок механохімічних реакцій на стадії одержання композицій полімеру з утворенням зв'язків Ti-O-C . Таке трактування підтверджується поведженням смуги поглинання при 1430 cm^{-1} в ІК-спектрах опромінених ультрафіолетовим випромінюванням композицій ПЕ з TiO_2 . Після видалення з опроміненої системи киплячим толуолом незв'язаних макромолекул ПЕ й вільних нанорозмірних часток TiO_2 , спостерігається характерний спектр добавки, у якому є присутнім смуга при 1430 cm^{-1} . Структури, що утворюються на поверхні TiO_2 і є відповідальними за поглинання в цій області, не тільки стійкі до дії розчинника й УФ-опромінення, але їхній відносний вміст підвищується при збільшенні часу опромінення. По ІК-спектрах опромінених УФ композицій ПЕ з TiO_2 також можна фіксувати посилення поглинання в області $1000\text{-}1300 \text{ cm}^{-1}$, що може бути обумовлено утворенням зв'язків типу Ti-C [11].

Таким чином, представлені вище дані говорять про те, що в процесі введення нанорозмірного діоксида титану в розплав ПЕ внаслідок термомеханічного впливу, а також при УФ-опроміненні зазначених композицій відбувається хімічна взаємодія макромолекул полімеру з поверхнею добавок неорганічної природи. Результати ІК-спектроскопічного дослідження хімічної взаємодії макромолекул ПЕ з поверхнею нанорозмірних часток TiO_2 у процесі механохімічного й фотохімічного перетворень підтверджуються при гель-золь-аналізі зазначеної системи кількістю щепленого полімеру й вмістом гель-фракції залежно від концентрації добавок і часу УФ-опромінення досліджених композицій.

Після спалювання гель-фракції композицій ПЕ при температурі 873 K встановлено, що кількість щепленого полімеру росте з підвищенням концентрації нанорозмірної добавки й збільшенням часу УФ-опромінення досліджуваних композицій. Причому вміст гель-фракції у всіх випадках менше, ніж кількість щепленого полімеру на нанорозмірних частках добавки. Максимальні значення щепленого полімеру й гель-фракції ($P=21\%$, $G=20\%$) спостерігаються для ПЕ, що містить $5 \text{ об.}\% \text{ TiO}_2$, при УФ-опроміненні протягом 120 год . Підвищення концентрації нанорозмірної добавки в ПЕ до $7 \text{ об.}\%$ практично не приводить до відчутного збільшення кількості щепленого полімеру й вмісту гель-фракції. Для зразків композицій ПЕ, отриманих методом

змішання сухих порошків, описані вище зміни молекулярної й надмолекулярної структури були досить незначні.

Виходячи з вищевикладеного можна вважати доведеним, що частина макромолекул ПЕ хімічно пов'язані з поверхнею нанорозмірних часток TiO_2 після термомеханічного й фотохімічного впливу на композиції полімеру. Ці частки ймовірно також пов'язані із просторовою сіткою полімеру. Очевидно також, що частина енергії УФ-опромінення витрачається не на фотоокиснювання й фотодеструкцію полімеру [3], а на фотозшивання макромолекул ПЕ і їхнє хімічне щеплення до поверхні нанорозмірних часток TiO_2 .

Структурування ПЕ, що містить нанорозмірні добавки, при охолодженні розплаву полімеру може початися із кристалізації макромолекул, хімічно пов'язаних з поверхнею твердих наночасток TiO_2 . Таке припущення для ПЕ, що містить високодисперсний TiO_2 , було зроблено раніше [6] і цілком може бути реалізоване в полімерних композиціях з нанорозмірним TiO_2 . Причому, індукована твердими наночастками діоксида титану кристалізація полімеру в умовах хімічного щеплення макромолекул до поверхні цих часток і просторової сітки приводить до утворення кристалічної структури ПЕ, стійкої до дії підвищеної температури.

Рентгенографічне дослідження зразків ПЕ при температурі 423 К показало (рис. 1), що структура опроміненого УФ вихідного полімеру в кристалічному стані й вміщуючого нанорозмірні частки діоксида титану істотно розрізняються.

На дифрактограмах при температурі 423 К вихідного ПЕ й опроміненого УФ полімеру, що не містить нанорозмірних часток TiO_2 , спостерігається тільки дифузійний максимум, що відповідає аморфному стану полімеру, при куті розсіювання 2Θ , трохи зміщеному в область менших значень у порівнянні з таким же максимумом при температурі 298 К, вершина якого відповідає $2\Theta = 19,5^\circ$ [12]. У той же час для опроміненого УФ полімеру, що містить нанорозмірні частки діоксида титану, крім дифузійного максимуму, що лежить при тих же значеннях 2Θ , на дифрактограмах видні (рис. 1) малоінтенсивні рефлекси кристалічних утворень ПЕ від площин 110 ($2\Theta = 21,5^\circ$) і 200 ($2\Theta = 23,8^\circ$).

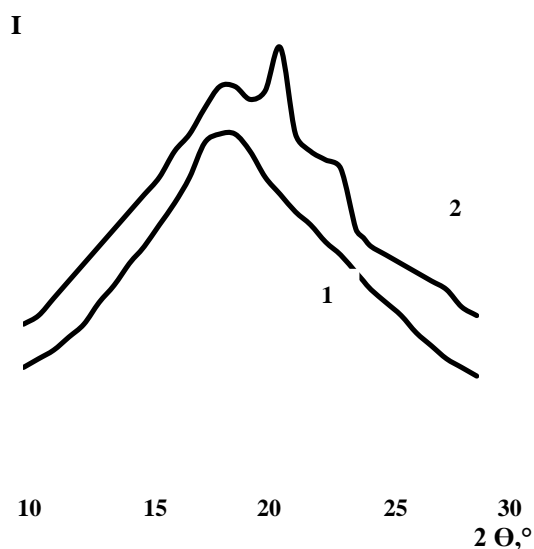


Рисунок 1 – Дифрактограми при температурі 423 К вихідного ПЕ (1) і вміщуючого 3 об.% нанорозмірного діоксиду TiO_2 (2) при УФ-опроміненні протягом 120 год

Варто помітити, що температура 423 К перевищує рівноважну температуру плавлення поліетилену [13,14], а залишки кристалічної структури ПЕ при цій температурі стійко спостерігаються в полімері, що містить нанорозмірну добавку TiO_2 , при УФ-опроміненні протягом 80-120 год.

Таким чином, у розплаві частково зшитого УФ-опроміненням ПЕ, що містить нанорозмірні частки TiO_2 , присутні впорядковані області полімеру. Оцінка ступеня кристалічності ПЕ при температурі 423 К показала, що для полімеру, що містить 3-5 об.% нанорозмірного діоксида титану, при УФ-опроміненні композицій протягом 80-120 год, значення цього параметра лежать у межах 7-14%, тобто можуть досягати 25% від величини ступеня кристалічності вихідного ПЕ, яку він має при температурі 298 К. Таку термічну стійкість кристалічних утворень ПЕ треба, мабуть, віднести за рахунок можливості перегріву кристалітів полімеру в умовах їхньої стабілізації за рахунок хімічного щеплення до поверхні наночасток TiO_2 і просторової сітки, що утворилася, при УФ-опроміненні композицій. Підтвердженням того, що в ПЕ, що містить нанорозмірні частки TiO_2 після УФ-опромінення композицій зберігаються кристалічні утворення при температурі, що перевищує рівноважну температуру плавлення полімеру, може служити безпосереднє спостереження в поляризованому світлі двопронепереломляючих структур, що нагадують сфероліти. Аналогічну картину спостерігали в роботі [15] для зшитого

лінійного ПЕ, яку автори пояснили молекулярною впорядкованістю в рідкому стані в умовах фіксації зшиванням кристалічної структури полімеру.

Варто також указати, що підвищена термічна стійкість кристалітів ПЕ може бути обумовлена напруженим станом «прохідних» молекул полімеру в аморфних областях. Присутність нанорозмірних часток TiO_2 і міжмолекулярних зшивок у полімері, локалізованих у його аморфних областях, неминуче приводить до підвищення напруженості «прохідних» ланцюгів. У той же час відомо [14], що орієнтовані полімери, що перебувають у напруженому стані, плавляться при більш високих температурах, чим ненапружені зразки.

Перераховані вище фактори сприяють термічній стійкості кристалічної структури полімеру. У результаті в полімері утворюються структурні області, які зберігають свою локальну впорядкованість при температурах, що перевищують його рівноважну температуру плавлення. У даній роботі цей ефект переконливо показаний на прикладі лінійного ПЕ, що містить нанорозмірні частки TiO_2 , після УФ-опромінення.

Наявність високовпорядкованих утворень у розплаві опроміненого УФ поліетилену, що містить нанорозмірні частки TiO_2 , повинна сприяти упрочненню при навантаженнях на такі зразки композиційних матеріалів при температурі, що перевищує рівноважну температуру плавлення полімеру. Становить інтерес дослідження міцності ПЕ при температурі 423 К и теплостійкості залежно від вмісту нанорозмірного TiO_2 і часу УФ-опромінення. На рис. 2 видно, що руйнівне напруження при температурі 423 К, опроміненних УФ (120 год) зразків ПЕ, найбільш інтенсивно підвищується до вмісту нанорозмірного TiO_2 – 5 об.%, надалі збільшуючись у меншому ступені. Крім того, полімер, що містить нанорозмірний TiO_2 , значно перевершує по міцності вихідний ПЕ при температурі, що перевищує рівноважну температуру плавлення полімеру. Так, в інтервалі 20-120 год УФ – опромінення ПЕ, що містить 5 об.% нанорозмірного діоксида, має руйнівне напруження при розтяганні в 3-5 разів вище, ніж вихідний полімер (рис. 2).

Аналіз результатів, представлених у табл. і на рис. 2, свідчить про те, що підвищення руйнівного напруження при розтяганні опроміненних УФ зразків ПЕ, що містять нанорозмірний TiO_2 , при температурі 423 К, в основному, визначається локальною впорядкованістю полімеру в розплаві. Такі стійкі до температури кристалічні утворення, що армують розплав поліетилену, виникли в результаті щеплення макромолекул до поверхні часток нанорозмірного

діоксида TiO_2 внаслідок термомеханічної обробки й УФ-опромінення композицій, а також стабілізації впорядкованих областей полімеру твердою поверхнею нанодобавки й просторовою сіткою.

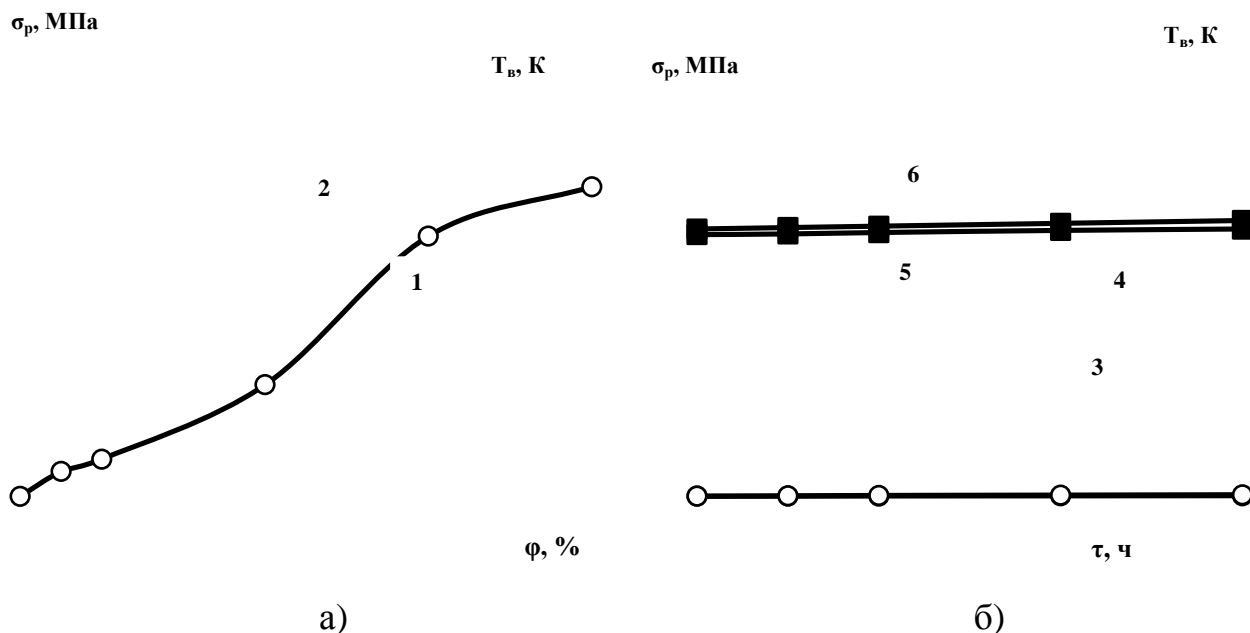


Рисунок 2 – Залежність σ_p поліетилену при 423 К (1, 3, 5) і його T_b (2, 4, 6) від вмісту TiO_2 (ϕ) після 120 год УФ-опромінення (а), а так само вихідного ПЕ (3, 4) і вміщуючого 5 об.% TiO_2 (5, 6) від часу (τ) УФ-опромінення (б)

Опромінений УФ поліетилен, що містить нанорозмірну добавку TiO_2 , володіє також більш високою теплостійкістю в порівнянні з вихідним полімером. На рис. 2 наведена залежність теплостійкості по Вика поліетилену від вмісту нанодобавки й часу УФ-опромінення композиційних матеріалів. Видно, що температура розм'якшення вихідного поліетилену може бути підвищена як за рахунок введення нанорозмірного TiO_2 , так і за рахунок УФ-опромінення вихідного полімеру й вміщуючого нанодобавку. Введення до 7 об.% TiO_2 підвищує теплостійкість поліетилену на 10 К.

УФ-опромінення вихідного ПЕ незначно підвищує його температуру розм'якшення: при 120 год опромінення всього на 8 К. Аналогічний ефект можна досягти при введенні в поліетилен 5 об.% нанорозмірного діоксида титану. За тих самих умов УФ-опромінення теплостійкість системи ПЕ + 7 об.% TiO_2 підвищується на 23 К. Підвищення теплостійкості поліетилену при введенні нанорозмірних діоксидів, УФ-опроміненні вихідного полімеру і його композицій, в основному, корелює зі зміною молекулярної й надмолекулярної структури полімеру.

Проведене дослідження різних за характером фізико-механічних властивостей композиційних матеріалів на основі лінійного поліетилену показало, що введення нанорозмірного діоксида TiO_2 у полімер з наступним УФ-опроміненням цих матеріалів є ефективним способом збільшення стійкості нанокompозитів до дії підвищених температур. Первинним фактором, що визначає стійкість нанокompозитів до підвищеної температури служить утворення хімічних зв'язків між компонентами системи: макромолекули полімеру - нанорозмірна добавка неорганічної природи. Такі зв'язки виникають під впливом термомеханічного впливу при введенні добавки в розплав полімеру й дії УФ-опромінення на нанокompозити. При цьому УФ-опромінення також обумовлює утворення міжмолекулярних зшивок і просторової сітки в ПЕ. Такі перетворення в структурі полімеру, що кристалізується, приводять до термічної стійкості його впорядкованих утворень і в підсумку до підвищеної міцності матеріалу при температурі, що перевищує рівноважну температуру плавлення полімеру, а так само до збільшення його теплостійкості.

Література

1. Носалевич И.М. Химические процессы при переработке термопластов / Носалевич И.М., Пахаренко В.П. - Харьков: Вища школа, 1981.
 2. Казале А. Реакции полимеров под действием напряжений / Казале А., Портер Р. - Л.: Химия, 1983.
 3. Ренби Б. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров / Ренби Б., Рабек Я. - М.: Мир, 1978.
 4. Соломко В.П. Наполненные кристаллизующиеся полимеры / Соломко В.П. - Киев: Наукова думка, 1980.
 5. Зейналов Э.Б. / Зейналов Э.Б. //Пластические массы. - 2011. - № 10. - С. 43-44.
 6. Акутин М.С. / Акутин М.С., Озеров Г.М., Каргин В.А. // Пластические массы. - 1966. - № 12. - С. 32-33.
 7. Gordienko V.P. / Gordienko V.P., Dmitriev Yu.A. // Polymer Degradation and Stability. - 1996. - V. 53. - № 1. - P. 79-87.
 8. Гордиенко В.П. / Гордиенко В.П., Дмитриев Ю.А. //Высокомолек. соед. - 1995. - Сер.Б. - Т. 37. - № 5. - С. 900-901.
 9. Гордиенко В.П. / Гордиенко В.П., Ковалёва Г.Н. //Энцикл. инженера-химика. М.: Наука и технологии, 2010. - № 3. - С. 12-16.
 10. Коваленко И.В. / Коваленко И.В., Черненко Л.В., Хайнаков В.И. и др. // Укр. хим. журнал. -2008. - Т. 74. - № 3. - С. 52-54.
 11. Чумаевский Н.А. / Чумаевский Н.А. // Успехи химии. - 1963. - Т. 32. - № 8. - С. 1152-1175.
 12. Липатов Ю.С. Рентгенографические методы изучения полимерных систем / Липатов Ю.С., Шилов В.В., Гомза Ю.П. - Киев: Наук. думка, 1982.
 13. Романкевич О.В. / Романкевич О.В., Френкель С.Я. //Высокомолек. соед. - 1978. - Сер. А. - Т. 20. - № 11. - С. 2417-2426.
 14. Вундерлих Б. Физика макромолекул / Вундерлих Б. - М.: Мир, 1984. - Т. 3.
- Манделькерн Д. Кристаллизация полимеров / Манделькерн Д. - М.- Л.: Химия, 1966.