

ВПЛИВ ПРИРОДИ ДІОКСИДУ ТИТАНУ НА СТРУКТУРУ І ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ
ВЛАСТИВОСТІ ЛІНІЙНОГО ПОЛІЕТИЛЕНУ ПРИ УФ-ОПРОМІНЕННІ

Гордієнко В.П., доктор хімічних наук, Інститут природно-технічних систем РАН, Сочі, Росія
Мустьяца О.Н., кандидат хімічних наук, Національний транспортний університет, Київ, Україна
Ковальова Г.М., Інститут природно-технічних систем РАН, Сочі, Росія

UV-IRRADIATION EFFECT ON STRUCTURE AND PROPERTIES OF CRYSTALLIZABLE
SYSTEMS: LINEAR POLYETHYLENE – TITANIUM DIOXIDE DIFFERENT NATURE

Gordienko V.P., Ph.D., Institut of Natural and Technical Systems of RAS, Sochi, Russia
Mustyatsa O.N., Ph.D., National Transport University, Kyiv, Ukraine
Kovalyeva G.N., Institut of Natural and Technical Systems of RAS, Sochi, Russia

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ДИОКСИДА ТИТАНА НА СТРУКТУРУ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА ЛИНЕЙНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА ПРИ УФ-ОБЛУЧЕНИИ

Гордиенко В.П., доктор химических наук, Институт природно-технических систем РАН, Сочи,
Россия
Мустьяца О.Н., кандидат химических наук, Национальный транспортный университет, Киев,
Украина
Ковалёва Г.Н., Институт природно-технических систем РАН, Сочи, Россия

Вступ. Сучасні полімерні матеріали являють собою багатокomпонентні системи, що вміщують крім основного компонента – полімерного зв'язуючого – різні домішки, в основному неорганічної природи. Їх додавання в полімери є необхідним, оскільки властивості більшості високомолекулярних сполук потребують покращення. Таке фізичне модифікування полімерів раціонально використовувати для багатотонажних матеріалів.

В останній час у значних об'ємах використовуються композиційні матеріали на основі полімерів, що кристалізуються, типовим представником яких є лінійний поліетилен.

Слід відмітити, що вплив дисперсних і нанорозмірних домішок неорганічної природи, які вносяться у полімер, що кристалізується, на властивості композиційних матеріалів визначаються тим, що, по-перше, домішки впливають на процес формування структури полімера, по-друге, їх присутність у полімерному матеріалі позначається на його поведінці при різних впливах [1]. Ефективність впливу залежить від розміру, стану поверхні, концентрації часток домішки, характеру розподілу їх у полімері. Доцільним є розглядати вплив домішок на полімер комплексно, тобто дослідження процесу модифікування повинно включати одночасно вивчення структури на різних рівнях її організації і властивостей полімерних композицій. Це необхідно для розробки загальних принципів цілеспрямованого регулювання властивостей полімерів шляхом їх фізичного модифікування домішками неорганічної природи.

В даній роботі проведено порівняльне дослідження структури на різних рівнях її організації і комплексу фізико-механічних властивостей лінійного поліетилену (ПЕ) під впливом дисперсного і нанорозмірного діоксиду титану, а також УФ-опромінення на отримані композиційні матеріали.

Експериментальна частина. Об'єктом дослідження був ПЕ із середньов'язкісною молекулярною масою $9,5 \times 10^4$ і ступіню кристалічності 54%. Як дисперсну домішку застосовували діоксид титану (ГОСТ 9808-84) рутильної форми (Р-1) з розміром часток менше 1 мкм і питомою поверхнею 3-7 м²/г. Як нанорозмірну домішку використовували діоксид титану, синтезований за методикою [2] з питомою поверхнею 77 м²/г, розміром часток 30-50 нм. Домішки у ПЕ вносилися у кількості 0,1-3,0 об.%. Із композицій, що отримували гомогенізацією розплаву полімера з домішками діоксиду титану у пластографі Брабендера (40 хв. при 453 К), методом гарячого пресування (тиск 35 МПа за температури 443 К протягом 20 хв.) виготовлялись плівки товщиною 50 ± 5 мкм і 200 ± 10 мкм, а також таблетки діаметром 10 мм і товщиною $3 \pm 0,1$ мм. За аналогічним режимом оброблявся полімер, що не містив домішок. Зразки підлягали впливу нефільтрованого випромінення ртутно-

кварцової лампи ДРТ-1000 в атмосфері повітря протягом 20-120 год при температурі 298 ± 5 К з періодичним перегортанням.

ІЧ – спектроскопічне дослідження структури отриманих зразків ПЕ проводили на спектрофотометрі “Spesord” М-80 з застосуванням диференційного метода запису ІЧ- спектрів [3]. Визначення вмісту гель-фракції (зшитих макромолекул) і кількості прищепленого полімеру на частинках домішок здійснювалось шляхом екстракції незв’язаних макромолекул ПЕ і вільних часток діоксиду титану киплячим толуолом до постійної маси залишку. Середньов’язкісну відносну молекулярну масу визначали на лабораторному капілярному віскозиметрі у розчині 1-хлорнафталіну при температурі 403 К. Часточки домішок і гель-фракція попередньо вилучались шляхом фільтрування гарячих розчинів.

Рентгенографічне дослідження кристалічної структури зразків ПЕ (ступінь кристалічності і висота складки кристалітів) здійснювали на дифрактометрі ДРОН-3, а середні розміри сферолітів визначали оптико-мікроскопічним методом в тонких плівках за допомогою поляризаційного мікроскопу МІН-8.

Процеси плавлення і кристалізації вихідного ПЕ і ПЕ, що містив домішки діоксиду титану, до і після УФ-опромінення досліджували методом диференційного термічного аналізу на дериватографі Q-1500 D фірми МОМ. Термограми процесів плавлення і кристалізації зразків ПЕ реєстрували при швидкості нагрівання і охолодження 10 К/хв. в інтервалі температур 298-453 К. Із термограм по положенню основного піку визначали температури фазових переходів (плавлення і кристалізації) поліетилену. Точність визначення температур плавлення і кристалізації ПЕ складала ± 1 К.

У якості фізико-механічних властивостей композицій ПЕ визначали їх руйнівну напругу при розтяганні (σ_p) і відносне подовження при розриві (ϵ_p), швидкість розтягання зразків складала $6,6 \times 10^{-4}$ м/с.

Твердість зразків ПЕ вимірювали за Брінеллем [4]. У зв’язку з обмеженням впливу УФ-промінення на товщу полімеру ~ 100 мкм [5], визначали значення мікротвердості поверхні зразків ПЕ за допомогою приладу ПМТ-3, враховуючи дослід робіт [6, 7]. Для розрахунку фізико-механічних характеристик композицій ПЕ використовували значення 7 паралельних зразків.

Обговорення результатів. На ІЧ-спектрах ПЕ, що містить нанорозмірний TiO_2 і Р-1, спостерігається смуга поглинання при 1430 см^{-1} і підсилення поглинання в області $1000-1300 \text{ см}^{-1}$ при значному вмісті діоксидів титану в ПЕ і УФ-опроміненні композицій, що обумовлено утворенням хімічних зв’язків $Ti-O-C$ і $Ti-C$ [1]. Утворення таких зв’язків більш характерно для систем ПЕ – нанорозмірний TiO_2 , ніж ПЕ – Р-1. Певно, хімічна взаємодія макромолекул ПЕ і неорганічних домішок в процесі термомеханічної і фотохімічної взаємодій у значній мірі залежить від природи поверхні часток цих домішок, яка є більш активною у випадку нанорозмірного діоксиду титану.

Результати ІЧ – спектроскопічного дослідження хімічної взаємодії макромолекул ПЕ з поверхнею дисперсних і нанорозмірних часток TiO_2 у процесі термомеханічного і фотохімічного перетворень підтверджуються при гель-золь-аналізі вказаних систем кількістю прищепленого полімеру і вмістом гель-фракції в залежності від концентрації домішок і терміну УФ-опромінення досліджуваних композицій (табл. 1).

Таблиця 1 – Вплив концентрації домішок (ϕ) і часу УФ-опромінення ПЕ з 3% домішок (τ) на кількість привитого полімеру (Р) і вміст гель – фракції (G) у композиціях

$\phi, \%$	Р, %		G, %	
	н – TiO_2	Р-1	н – TiO_2	Р-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 , год				
40	14	9	12	7
80	16	12	14	9
120	18	14	16	11

Після спалювання гель-фракції композицій ПЕ при температурі 873 К встановлено, що кількість прищепленого полімеру і вміст гель-фракції зростають із підвищенням концентрації домішок нанорозмірного діоксиду титану ($n\text{-TiO}_2$) і дисперсного рутилу Р-1, а також із збільшенням терміну УФ-опромінення композицій. Причому вміст гель-фракції полімеру у всіх випадках є меншим, ніж кількість прищеплених макромолекул ПЕ, а ефективність цих процесів падає від $n\text{-TiO}_2$ до Р-1. Виходячи з наведених даних, можна вважати доказаним, що частка макромолекул ПЕ хімічно зв'язана з поверхнею часток $n\text{-TiO}_2$ і Р-1 після термомеханічного і фотохімічного впливів на композиції полімеру. Ці часточки, імовірно, також зв'язані з просторовою сіткою полімеру. Очевидно також, що частка енергії УФ-опромінення витрачається не на фотоокиснення і фотодеструкцію полімеру [5], а на фотозшивання макромолекул ПЕ і їх хімічне прищеплення до поверхні часток вказаних домішок. Різниця у ефективності впливу цих домішок на структуру ПЕ пов'язана з природою і величиною питомої поверхні досліджуваних діоксидів титану.

Структурування ПЕ, який вміщує домішки неорганічної природи, при охолодженні розплаву полімера може початися з кристалізації макромолекул, хімічно зв'язаних з поверхнею твердих часток. Таке припущення для ПЕ, що вміщує дисперсний TiO_2 , було зроблено раніше [8] і цілком може бути реалізовано в полімерних композиціях з високодисперсними домішками іншої природи.

Характер впливу дисперсних і нанорозмірних часток TiO_2 на параметри кристалічної структури ПЕ суттєво залежить від концентрації, розмірів і природи поверхні цих часток (табл. 2).

Таблиця 2 – Вплив концентрації домішок (ϕ) на параметри кристалічної структури ПЕ

Параметри структури	Домішки	ϕ , %						
		0	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0	3,0
$D_{сф}$, мкм	$n\text{-TiO}_2$	25	21	17	12	9	7	5
	Р-1	25	23	21	18	13	9	8
К, %	$n\text{-TiO}_2$	54	58	61	62	61	60	61
	Р-1	54	55	57	58	61	62	61
L_{002} , нм	$n\text{-TiO}_2$	20,0	21,0	23,0	23,0	23,0	22,5	22,5
	Р-1	20,0	20,0	20,5	21,5	22,5	22,5	22,5
$T_{пл}$, К	$n\text{-TiO}_2$	402	404	406	406	406	405	405
	Р-1	402	402	403	404	405	404	402
$T_{кр}$, К	$n\text{-TiO}_2$	388	390	393	394	393	393	392
	Р-1	388	388	389	390	391	390	388

Примітка: $D_{сф}$ – середні розміри сферолітів; К- ступінь кристалічності; L_{002} – висота складки кристалітів; $T_{пл}$ – температура плавлення; $T_{кр}$ – температура кристалізації.

З табл. 2 видно, що при кристалізації поліетилену у присутності домішок Р-1 і $n\text{-TiO}_2$ середні розміри сферолітів зменшуються у 3-5 разів при одночасному зростанні ступені кристалічності, висоти складки кристалітів, а також температур плавлення і кристалізації ПЕ. Найбільш ефективні зміни кристалічної структури полімеру мають місце при введенні до 2% Р-1 і 0,2-0,5 % $n\text{-TiO}_2$. Подібні ефекти, які обумовлені дією часток твердої домішки як ініціаторів кристалізації (ІК) полімеру, реалізуються у випадку хімічного прищеплення макромолекул ПЕ на поверхні дисперсних і нанорозмірних часток (порівняйте табл. 1 і 2). Ініціатори кристалізації сприяють утворенню більш термодинамічно рівноважної, щільно упакованої і однорідної кристалічної структури полімеру. Слід також враховувати, що часточки $n\text{-TiO}_2$ співрозмірні з висотою складки кристалітів ПЕ. Це в значній мірі повинно впливати на кінетику і термодинаміку кристалізації полімеру і його надмолекулярну структуру.

Зміна кристалічної структури ПЕ веде до підсилення міжмолекулярної взаємодії і обмеженню дифузії кисню повітря в об'ємі полімеру, що повинно супроводжуватися зниженням інтенсивності деструкції макромолекул під дією УФ-опромінення. Дійсно, чим вище структурна активність домішок (табл. 2), тим менш інтенсивно йде накопичення карбонільних груп і зниження молекулярної маси поліетилену при УФ-опроміненні композицій (табл. 3).

Таблиця 3 – Вплив УФ-опромінення на оптичну густину смуги поглинання при 1720 см⁻¹ (чисельник) і молекулярну масу (знаменник $\times 10^{-3}$) поліетилену, що містить 2% Р-1 і 0,2% н-ТіО₂

τ , год	ПЕ	з Р-1	з н-ТіО ₂
0	$\frac{0,3}{95}$	$\frac{0,3}{95}$	$\frac{0,3}{95}$
40	$\frac{1,0}{55}$	$\frac{0,5}{79}$	$\frac{0,4}{82}$
80	$\frac{1,5}{36}$	$\frac{0,8}{70}$	$\frac{0,7}{77}$
120	$\frac{1,7}{28}$	$\frac{1,2}{64}$	$\frac{1,0}{70}$
Примітка: τ –термін УФ-опромінення			

Відомо [9], що при дії УФ-опромінення на ПЕ може відбуватись упорядкування відносно коротких і рухомих фрагментів аморфних ланцюгів, які утворюються при фотодеструкції, з виникненням нової кристалічної фази (кристаліти з недосконалою внутрішньою структурою). Зниження інтенсивності фотодеструкції може приводити до зменшення виходу відносно низькомолекулярних фрагментів макромолекул, що відповідають за утворення в процесі УФ-опромінення додаткових кристалітів малого розміру, за рахунок яких зменшується середній розмір кристалітів ПЕ, збільшується загальна кристалічність і зростають сфероліти полімеру (табл. 4). Такі зміни кристалічних параметрів полімеру характерні для вихідного ПЕ. У той же час, для полімеру, що вміщує домішки Р-1 і н-ТіО₂, спостерігається стабілізація кристалічних параметрів ПЕ у процесі УФ-опромінення вказаних композицій (табл. 4), що корелює із зміною молекулярної структури (фотоокиснення, фотодеструкція) цих же композицій (табл. 3). Температури плавлення і кристалізації зразків ПЕ, які опромінені УФ, також корелюють із змінами структури полімеру на молекулярному і надмолекулярному рівнях (табл. 4).

Таблиця 4 – Вплив УФ-опромінення на параметри кристалічної структури вихідного ПЕ і ПЕ, що вміщує 2% Р-1 і 0,2% н-ТіО₂

Структурні параметри	τ , год	ПЕ	з Р-1	з н-ТіО ₂
$D_{сф.}$, мкм	0	25	9	17
	40	25	10	18
	80	28	8	20
	120	35	10	21
К, %	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
$T_{пл.}$, К	0	402	404	406
	40	401	404	404
	80	399	404	405
	120	398	405	406
$T_{кр.}$, К	0	388	390	393
	40	387	389	392
	80	385	387	391
	120	383	386	390
Примітка. Ті ж позначення, що і в табл. 2 і 3				

Зміни у структурі ПЕ, що відбуваються під впливом дисперсного і нанорозмірного діоксиду титану, а також УФ-опромінення, відбиваються на фізико-механічних характеристиках композиційних матеріалів. На рис. 1а наведена залежність руйнуючої напруги при розтяганні і відносного подовження при розриві від терміну УФ-опромінення зразків ПЕ, що вміщують оптимальні концентрації діоксиду титану. Видно, що наведені характеристики УФ-опроміненого ПЕ, який вміщує Р-1 і н-ТiO₂, є результатом сумісної дії термомеханічного і фотохімічного процесів, що відбулися на рівні макромолекул і кристалічної структури лінійного поліетилену.

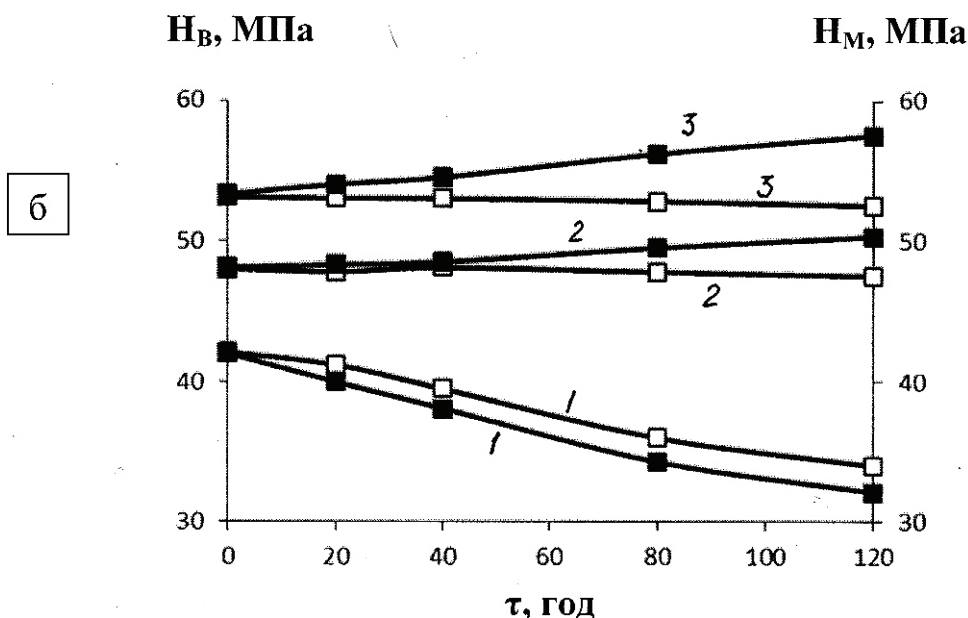
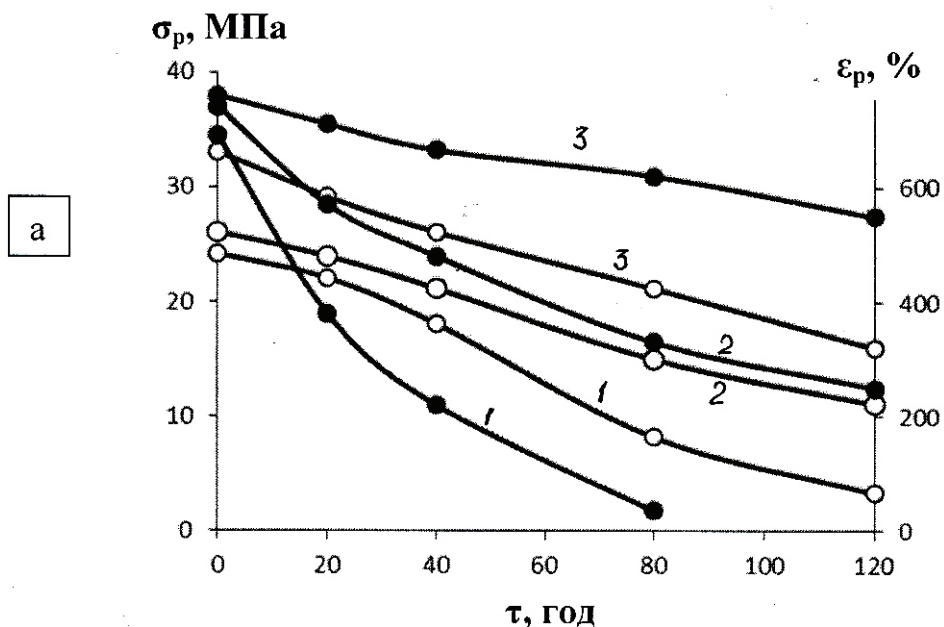


Рисунок 1 – Залежність руйнуючої напруги при розтяганні σ_p (○) і відносного подовження при розриві ϵ_p (●) (а), твердості за Брінеллем H_B (□) і мікротвердості H_M (■) (б) від терміну УФ-опромінення (τ) вихідного ПЕ (1) і ПЕ, що містить 2% Р-1 (2) і 0,2% н-ТiO₂ (3)

Присутність у ПЕ структурно-активних часток Р-1 і н-ТiO₂, які відіграють роль ініціаторів кристалізації полімеру, веде до зростання міцності композиційних матеріалів і навіть до декотрого

підвищення їх здатності до деформації при розтяганні (рис. 1а), що обумовлено утворенням більш досконалої кристалічної структури поліетилену (табл. 2).

У процесі УФ-опромінення відбувається закономірне зменшення σ_p і ϵ_p композиційних матеріалів на основі ПЕ, що зв'язано з фотоокисненням і фотодеструкцією макромолекул полімеру (табл. 3), а також з розупорядкуванням його надмолекулярної структури внаслідок утворення нової кристалічної фази [9] і зростанням сферолітів (табл. 4). Такі зміни у надмолекулярній структурі характерні тільки у вихідному ПЕ. Пониження міцнісних і деформаційних властивостей композиційних матеріалів, які вміщують Р-1 і н- TiO_2 , із зростанням терміну УФ-опромінення обумовлено лише процесами фотоокиснення і фотодеструкції макромолекул ПЕ, оскільки надмолекулярна структура полімеру в таких композиціях є стійкою до дії УФ-опромінення (табл. 4).

Уявляється цікавою зміна твердості композиційних матеріалів на основі ПЕ, що вміщують Р-1 і н- TiO_2 (рис. 1б), у зв'язку із різницею у зміні параметрів надмолекулярної структури при кристалізації розплаву ПЕ з вказаними домішками (табл. 2). Причому для визначення впливу УФ-опромінення на твердість матеріалів необхідним також є вимірювання цієї характеристики у поверхневому шарі ~ 100 мкм.

Характер впливу домішок діоксиду титану на твердість композиційних матеріалів на основі ПЕ є майже аналогічним властивостям цих матеріалів при розтяганні. Домішки Р-1 і н- TiO_2 у ПЕ дають досить відчутний ефект підвищення твердості композиційних матеріалів, що узгоджується із зміною параметрів надмолекулярної структури полімеру (рис. 1б, табл. 2).

Дія УФ-опромінення на твердість досліджуваних композиційних матеріалів також визначається зміною молекулярної і надмолекулярної структури ПЕ. Причому, для вихідного ПЕ, фотоокиснення і фотодеструкція супроводжується пониженням твердості матеріалів. У той же час активні домішки Р-1 і н- TiO_2 за рахунок сприятливої зміни надмолекулярної структури ПЕ стабілізують твердість композиційних матеріалів і навіть дещо підвищують її значення у поверхневих шарах цих матеріалів при збільшенні терміну УФ-опромінення (рис. 1б). Підвищення значень мікротвердості у порівнянні з твердістю зразків ПЕ по Брінеллю однозначно пов'язано із зміцненням поверхні композиційних матеріалів під впливом УФ-опромінення. Таке ж УФ-легірування поверхні композиційних полімерних матеріалів на основі ПЕ спостерігалось раніше для інших систем полімер-неорганічна домішка [10].

Висновки. Таким чином, серед досліджуваних домішок діоксиду титану більш ефективним стабілізатором лінійного ПЕ до дії УФ-опромінення є нанорозмірний TiO_2 , у меншій мірі дисперсний рутил Р-1. Хімічне прищеплення макромолекул ПЕ на поверхні часток цих домішок призводить до ініціювання кристалізації полімеру при підвищеній температурі, що покращує параметри його надмолекулярної структури. Завдяки утворенню стабільної структури відбувається зниження інтенсивності деструктивних процесів ПЕ при УФ-опроміненні композиційних матеріалів. Налітком цього є стабільність фізико-механічних властивостей ПЕ, який містить активні домішки н- TiO_2 , у процесі УФ-опромінення.

Доцільно процес стабілізації полімеру, який кристалізується з неорганічними дисперсними домішками, до дії УФ-опромінення розглядати з позицій структурної, термодинамічної і кінетичної активності цих домішок [11]. Як показано в табл. 2, присутність домішок (Р-1 і н- TiO_2) у лунуному ПЕ приводить до того, що кристалізація полімеру починається при більш високій температурі, тобто в умовах більш високої рухомості макромолекул. Останнє супроводжується утворенням більш крупних кристалітів і підвищенням степені кристалічності полімеру. При цьому кристалічна частка ПЕ переходить у більш термодинамічно рівноважний стан, що позитивно відбивається на стабільності структури і властивостей полімеру, який кристалізується, у часі при впливі УФ-опромінення. Неупорядковані ділянки полімеру, що кристалізується, при формуванні композиційного матеріалу фіксуються твердими високодисперсними часточками домішок діоксиду титану у менш рівноважному стані, ніж у вихідному ПЕ, аналогічно аморфним полімерам [12].

Як результат, тверді часточки TiO_2 при охолодженні розплаву ПЕ сприяють переводу його кристалічної частки у більш рівноважний, а аморфної (неупорядкованої) у менш рівноважний стан. В обох випадках це призводить до стабілізації структури і фізико-механічних властивостей полімеру при УФ-опроміненні, але по різних механізмах. Структура і властивості кристалічної частки ПЕ стабілізуються за рахунок структурної і термодинамічної активності часток діоксиду титану. Кінетична активність цих домішок проявляється у обмеженні рухомості макромолекул і їх стабілізації у неупорядкованих (аморфних) областях полімеру, який кристалізується. Скоріш за все, всі три фактори активності домішок TiO_2 , введених у ПЕ, знаходяться у залежності від ступеня дисперсності, природи і величини питомої поверхні часток діоксиду титану.

Результати даної роботи разом із раніш опублікованими даними [1] слід використовувати при отриманні полімерних нанокompозитів на основі термопластів, які кристалізуються, і впливі на них УФ-опромінення.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Гордиенко В.П. Влияние наноразмерного диоксида титана и УФ-облучения на структуру и свойства линейного полиэтилена / В.П. Гордиенко, О.Н. Мустяца, Г.Н. Ковалёва // Укр. хим. журн. – 2013. – 79, № 8. – С. 117-122.
2. Коваленко И.В. Синтез и электрохимические свойства нанодисперсного диоксида титана / И.В. Коваленко, Л.В. Черненко, В.И. Хайнаков и др. // Укр. хим. журн. – 2008. – 74, № 3. – С. 52-54.
3. Гордиенко В.П. Влияние характера взаимодействия макромолекул полиэтилена с поверхностью дисульфида молибдена на свойства композиционных материалов при их получении и ультрафиолетовом облучении / В.П. Гордиенко, Г.Н. Ковалёва // Энциклопедия инженера – химика. – М.: Наука и технология. – 2010. – № 3. – С. 12-16.
4. Малкин А.Я. / А.Я. Малкин, А.А. Аскадский, В.В. Коврига // Методы измерения механических свойств полимеров. М.: Химия, 1978.
5. Ренби Б./ Б. Ренби, Я. Рабек // Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. М.: Мир, 1978.
6. Курицына А.Д. Методика определения микротвёрдости пластмасс на приборе ПМТ-3 / А.Д. Курицына // Заводская лаборатория. – 1967. – 23, № 8. – С. 1009-1010.
7. Гордиенко В.П. Исследование плотности упаковки надмолекулярных образований ненаполненного и наполненного полиформальдегида методом измерения микротвёрдости / В.П. Гордиенко, В.П. Соломко // Высокомолекуляр. соединения. – 1970. – 12А, №2. – С. 300-305.
8. Акутин М.С. О механизме взаимодействия структурообразователей с кристаллическими полимерами / М.С. Акутин, Г.М. Озеров, В.А. Каргин // Пластические массы. – 1966. – № 12. – С. 32-33.
9. Асланян В.М. Влияние УФ – облучения на структуру ПЭВД / В.М. Асланян, В.И. Варданян, С.С. Фелекян // Пластические массы. – 1989. – № 10. – С. 30-32.
10. Гордиенко В.П., Сальников В.Г. Влияние УФ-облучения на износостойкость полиэтилена, содержащего дисульфид молибдена различной степени дисперсности / В.П. Гордиенко, В.Г. Сальников // Пластические массы. – 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.

REFERENCES

1. Gordienko V.P., Mustyatsa O.N., Kovaleva G.N. Influence of nano-sized titanium dioxide and ultraviolet radiation on structure and properties of linear polyethylene// Ukrainian Chemical Magazine. – 2013. – 79, № 8. – P. 117-122. (Rus)
2. Kovalenko I.V., Chernenko L.V, Khaynakov V.I. and others. Synthesis and electrochemical properties of nano-dispersed titanium dioxide// Ukrainian Chemical Magazine. – 2008. – 74, № 3. – P. 52-54. (Rus)
3. Gordienko V.P., Kovaleva G.N. Influence of character of cooperation of macromolecules of polyethylene with the surface of molybdenum disulfide on properties of composition materials during their production and ultraviolet irradiation// Encyclopedia of Chemical Engineer – M.: Science and Technology. – 2010. – № 3. – P. 12-16. (Rus)
4. Malkin A.Y, Askadskiy A.A., Kovriga V.V. Methods of measuring of mechanical properties of polymers. M.: Chemistry, 1978. (Rus)
5. Renbi. I, Rabek Y. Photodestruction, photooxidation, photostabilization of polymers. M.: The World, 1978. (Rus)
6. Kuritsyna A.D. Method of determination of microhardness of plastics on the device of PMT-3 // The Factory Laboratory. – 1967. – 23, № 8. – P. 1009-1010. (Rus)
7. Gordienko V.P., Solomko V.P. Research of density of packing of supramolecular formations of filled and unfilled polyformaldehyde by the method of measuring of microhardness// High Molecular Compound. – 1970. – 12A, № 2. – С. 300-305. (Rus)
8. Akutin M.S., Ozerov G.M., Kargin V.A. About mechanism of cooperation of structure formations with the crystal polymers// Plastic Masses. – 1966. – № 12. – P. 32-33. (Rus)

9. Aslanyan V.M., Vardanyan V.I., Felekyan S.S. Influence of ultraviolet radiation on a structure of high-pressure polyethylene// Plastic Masses. – 1989. – № 10. – P. 30-32. (Rus)
10. Gordienko V.P., Salnikov V.G. Influence of ultraviolet radiation on endurance of polyethylene containing molybdenum disulfide of different degree of dispersion// Plastic Masses. – 2011. – № 12. – P. 48-50. (Rus)
11. Solomko V.P. Filled crystal polymers.// Kiev: Science Thought. 1980. (Rus)
12. Lipatov Y.S. Physical Chemistry of filled polymers. – M.: Chemistry, 1977. (Rus)

РЕФЕРАТ

Гордієнко В.П. Вплив природи діоксиду титану на структуру і фізико-механічні властивості лінійного поліетилену при УФ-опроміненні / В.П. Гордієнко, О.Н. Мустяца, Г.М. Ковальова // Вісник Національного транспортного університету. Науково-технічний збірник: в 2 ч. Ч. 1: Серія «Технічні науки». – К.: НТУ, 2014. – Вип. 29.

В роботі проведено порівняльне дослідження структури на різних рівнях її організації і комплексу фізико-механічних властивостей лінійного поліетилену (ПЕ) під впливом дисперсного і нанорозмірного діоксиду титану, а також УФ-опромінення на отримані композиційні матеріали.

Об'єктом дослідження був ПЕ із середньов'язкісною молекулярною масою $9,5 \times 10^4$ і ступіню кристалічності 54%. Як дисперсну домішку застосовували TiO_2 рутильної форми (Р-1) з розміром часток менше 1 мкм і питомою поверхнею 3-7 м²/г. Як нанорозмірну домішку використовували синтезований TiO_2 з питомою поверхнею 77 м²/г, розміром часток 30-50 нм. Домішки у ПЕ вносилися у кількості 0,1-3,0 об.%. Із композицій методом гарячого пресування (тиск 35 МПа за температури 443 К протягом 20 хв.) виготовлялись плівки товщиною 50 ± 5 мкм і 200 ± 10 мкм, а також таблетки діаметром 10 мм і товщиною $3 \pm 0,1$ мм. За аналогічним режимом оброблявся полімер, що не містив домішок. Зразки підлягали впливу нефільтрованого випромінювання ртутно-кварцової лампи ДРТ-1000 в атмосфері повітря протягом 20-120 год при температурі 298 ± 5 К з періодичним перегортанням.

ІЧ-спектроскопічне дослідження проводили на спектрофотометрі "Specord" М-80 з застосуванням диференційного метода запису ІЧ- спектрів. Визначення вмісту гель-фракції (зшитих макромолекул) і кількості прищепленого полімеру на частинках домішок здійснювалось шляхом екстракції незв'язаних макромолекул ПЕ і вільних часток діоксиду титану киплячим толуолом до постійної маси залишку. Рентгенографічне дослідження кристалічної структури зразків ПЕ (ступінь кристалічності і висота складки кристалітів) здійснювали на дифрактометрі ДРОН-3, а середні розміри сферолітів визначали оптико-мікроскопічним методом в тонких плівках за допомогою поляризаційного мікроскопу МІН-8.

Процеси плавлення і кристалізації вихідного ПЕ і ПЕ, що містив домішки діоксиду титану, до і після УФ-опромінення досліджували методом диференційного термічного аналізу на дериватографі Q-1500 D. Точність визначення температур плавлення і кристалізації ПЕ складала ± 1 К.

У якості фізико-механічних властивостей композицій ПЕ визначали їх руйнівну напругу при розтяганні (σ_p) і відносне подовження при розриві (ϵ_p), швидкість розтягання зразків складала $6,6 \times 10^{-4}$ м/с.

Твердість зразків ПЕ вимірювали за Брінеллем. У зв'язку з обмеженням впливу УФ-опромінення на товщу полімеру ~ 100 мкм, визначали значення мікротвердості поверхні зразків ПЕ за допомогою приладу ПМТ-3. Для розрахунку фізико-механічних характеристик композицій ПЕ використовували значення 7 паралельних зразків.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: ПОЛІЕТИЛЕН, ДИСПЕРСНІСТЬ, ДІОКСИД ТИТАНУ, УФ-ОПРОМІНЕННЯ, ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ.

ABSTRACT

Gordienko V.P., Mustyatsa O.N., Kovalyeva G.N. UV-irradiation effect on structure and properties of crystallizable systems: linear polyethylene – titanium dioxide different nature. Visnyk National Transport University. Scientific and Technical Collection: In Part 2. Part 1: Series «Technical sciences». – Kyiv: National Transport University, 2014. – Issue 29.

Comparative research of structure on the different levels of its organization and complex of physical-mechanical properties of linear polyethylene (the LP) under the influence of dispersible and nano-sized titanium dioxide, and also ultraviolet radiation, on the obtained composition materials has been conducted in this paper.

Linear polyethylene (the LP) with medium viscous molecular mass $9,5 \times 10^4$ and with degree of crystallinity of 54% has been the object of this research. TiO_2 of rutile form (R-1) with particles of not less

than 1 micron and general surface of 3-7 m²/g has been applied as dispersible admixture. Synthesized TiO₂ with general surface of 77 m²/g and particle's size of 30-50 nm has been used as nano-sized admixture. The admixtures in the LP has been brought in an amount of 0,1-3,0 vol.%.

Tapes with the thickness of 50 ± 5 mkm and pills with the thickness of 3 ± 0,1 mm and 10 mm in diameter have been made from these compositions using the method of hot pressing during 20 minutes with pressure of 35 MPa and at temperature of 443 K. The polymer which didn't contain admixtures has been processed by the same way. The samples have been influenced by the unfiltered radiation of mercury-quartz lamp of DRT-1000 in the atmosphere of air during 20-120 hours at temperature of 298 ± 5 K with periodic turning.

Infrared spectroscopic study has been conducted on the spectrophotometer «Specord» M-80 with the use of differential method of infrared spectrum's recording.

Determination of content of gel fractions (stitched molecules) and amount of graft-polymer on the particles of admixtures have been carried out by the way of extraction of the unbound molecules of the LP and free parts of titanium dioxide by boiling toluene till the permanent mass of remain.

Radiographic examination of crystal structure of the LP's samples (degree of crystallinity and height of fold of crystallites) has been made on diffractometer DRON-3. The average sizes of spherulites have been determined by optical-microscopic method on thin films with the help of polarization microscope of MIN-8.

Processes of melting and crystallization of output LP and the LP, that contained the admixtures of titanium before and after ultraviolet radiation, have been studied by the method of differentiated thermal analysis by derivatograph Q-1500 D. The accuracy of determination of temperatures of melting and crystallization of the LP was ±1 K.

Destructive tension during stretching (σ_p) and relative lengthening at a break (ϵ_p) have been determined as physical-mechanical properties of compositions of the LP, speed of stretching of the samples was $6,6 \times 10^{-4}$ m/s.

Hardness of the samples of the LP has been measured by the method of Brinell. Because of limitation of influence of ultraviolet radiation on the layer of polymer ~100 mkm, the values of microhardness of surface of the samples of the LP have been determined by the device of PMT-3. Values of seven parallel samples have been used for calculation of physical-mechanical characteristics of compositions of the LP.

KEYWORDS: POLYETHYLENE, DISPERSION, TITANIUM DIOXIDE, ULTRAVIOLET RADIATION, PHYSICAL-MECHANICAL PROPERTIES.

РЕФЕРАТ

Гордиенко В.П. Влияние природы диоксида титана на структуру и физико-механические свойства линейного полиэтилена при УФ-облучении / В.П. Гордиенко, О.Н. Мустяца, Г.Н. Ковалёва // Вестник Национального транспортного университета. Научно-технический сборник: в 2 ч. Ч. 1: Серия «Технические науки». – К. : НТУ, 2014. – Вып. 29.

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

Объектом исследования был ПЭ со средневязкостной молекулярной массой $9,5 \times 10^4$ и степенью кристалличности 54%. В качестве дисперсной добавки использовали TiO₂ рутильной формы (P-1) с размером частичек менее 1 мкм и удельной поверхностью 3-7 м²/г. В качестве наноразмерной добавки применяли синтезированный TiO₂ с удельной поверхностью 77 м²/г и размером частиц 30-50 нм. Добавки в ПЭ вносились в количестве 0,1-3,0 об.%. Из композиций методом горячего прессования (давление 35 МПа при температуре 443 К в течение 20 мин) изготавливались плёнки толщиной 50 ± 5 мкм и 200 ± 10 мкм, а также таблетки диаметром 10 мм и толщиной 3 ± 0,1 мм. Аналогичным режимом обрабатывался полимер, не имеющий добавок. Образцы подвергали нефильтрованному облучению ртутно-кварцевой лампы ДРТ-1000 в атмосфере воздуха в течение 20-120 час при температуре 298 ± 5 К с периодическим перевёртыванием.

ИК – спектроскопическое исследование проводили на спектрофотометре “Specord” M-80 с применением дифференциального метода записи ИК- спектров. Определение содержания гелевой фракции (сшитых макромолекул) и количества привитого полимера на частичках добавок осуществлялось путём экстракции несвязанных макромолекул ПЭ и свободных частичек диоксида титана кипячением в толуоле до постоянной массы остатка. 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 плёнках с помощью поляризационного микроскопа МИН-8.

Процессы плавления и кристаллизации исходного ПЭ и ПЭ, содержащего добавки диоксида титана, до и после УФ-облучения исследовали методом дифференциального термического анализа на дериватографе Q-1500 D. Точность определения температур плавления и кристаллизации ПЭ составляла ± 1 К.

У 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 $6,6 \times 10^{-4}$ м/с.

Твердость образцов ПЭ определяли по Бринеллю. В связи с ограничением влияния УФ-облучения на толщину полимера ~ 100 мкм, определяли значения микротвёрдости поверхности образцов ПЭ при помощи прибора ПМТ-3. Для расчёта физико-механических характеристик композиций ПЭ использовали значения 7 параллельных образцов.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: ПОЛИЭТИЛЕН, ДИСПЕРСНОСТЬ, ДИОКСИД ТИТАНА, УФ-ОБЛУЧЕНИЕ, ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА.

АВТОРИ:

Гордієнко Валерій Пантелеймонович, доктор хімічних наук, професор, головний науковий співробітник, Інститут природно-технічних систем РАН, тел. +7-918-300-23-20, Росія, 354000, Краснодарський край, м. Сочі, вул. Театральна, 8а.

Мустьяца Олег Никифорович, кандидат хімічних наук, доцент, Національний транспортний університет, професор кафедри дорожньо-будівельних матеріалів і хімії, e-mail: chemus@ukr.net, тел. 044-275-47-60, Україна, 01010, м. Київ, вул. Суворова, 1.

Ковальова Галина Миколаївна, науковий співробітник, Інститут природно-технічних систем РАН, тел. +7-918-300-23-20, Росія, 354000, Краснодарський край, м. Сочі, вул. Театральна, 8а.

AUTHOR:

Gordienko Valeriy P., Ph.D., Chemie (Dr.), Professor of Institute of Natural and Technical Systems of Russian Academy of Sciences. Russia, 354000, Krasnodarskiy Region, Sochi, Teatralnaya St, 8a. +7-918-300-23-20.

Mustyatsa Oleg N., Ph.D., associate professor, National Transport University, professor department of road construction materials and chemistry, e-mail: chemus@ukr.net, tel. 044-275-47-60, Ukraine, 01010, Kyiv, Suvorov str., 1.

Kovalyeva Galina N., research assistant, Institut of Natural and Technical Systems of Russian Academy of Sciences. Russia, 354000, Krasnodarskiy Region, Sochi, Teatralnaya St, 8a. +7-918-300-23-20.

АВТОРЫ:

Гордиенко Валерий Пантелеймонович, доктор химических наук, профессор, Институт природно-технических систем РАН, тел. +7-918-300-23-20, Россия, 354000, Краснодарский край, г. Сочі, ул. Театральная, 8а.

Мустьяца Олег Никифорович, кандидат химических наук, доцент, Национальный транспортный университет, профессор кафедры дорожно-строительных материалов и химии, e-mail: chemus@ukr.net, тел. 044-275-47-60, Украина, 01010, г. Киев, ул. Суворова, 1.

Ковалёва Галина Николаевна, научный сотрудник, Институт природно-технических систем РАН, тел. +7-918-300-23-20, Россия, 354000, Краснодарский край, г. Сочі, ул. Театральная, 8а.

РЕЦЕНЗЕНТИ:

Андрійко О.О., доктор хімічних наук, професор, Національний технічний університет "КПІ", професор кафедри загальної та неорганічної хімії, Київ, Україна.

Березіна Н.О., кандидат хімічних наук, Національний транспортний університет, доцент кафедри дорожньо-будівельних матеріалів і хімії, Київ, Україна.

REVIEWER:

Andriyko A.A., Ph.D., Chemie (Dr.), professor, Kyev National Taras Shevchenko University, professor, department of general and inorganic chemistry, Ukraine, 03056, Kyiv, Av. Peremogy, 37.

Berezina N.A., Ph.D., associate professor, National Transport University, associate professor, department of road construction materials and chemistry, Kyiv, Ukraine.