

УДК 678.742.046:541.14

**В.П.Гордиенко, О.Н.Мустьяца, Г.Н.Ковалева****ВЛИЯНИЕ НАНОРАЗМЕРНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА И УФ-ОБЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЛИНЕЙНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА\***

На примере крупнотоннажного термопласта (линейного полиэтилена), содержащего добавки наноразмерного диоксида титана, экспериментально показано, что термомеханическое и фотохимическое воздействие на полученные полимерные нанокомпозиты приводит к такому изменению молекулярной и надмолекулярной структуры полимера, при котором увеличивается прочность при повышенной температуре и теплостойкость материалов.

**ВВЕДЕНИЕ.** Известно, что изменения структуры кристаллизующихся полимеров на различных уровнях ее организации и их свойств можно достичь под влиянием термомеханической нагрузки [1, 2] и УФ-облучения [3]. Указанные воздействия усиливаются при введении в кристаллизующиеся полимеры твердых добавок неорганической природы [1, 3, 4]. В последнее время в качестве таких добавок используются наноразмерные дисперсные соединения, в том числе диоксид титана [5]. При этом за счет механохимических и фотохимических процессов происходит окисление, деструкция, сшивание и другие превращения макромолекул [1—4]. Некоторые из этих процессов происходят при введении и гомогенизации добавок в расплавах полимеров [1].

Образование химических связей между компонентами в полимерах с неорганическими добавками под влиянием термомеханического и фотохимического воздействия должно быть наиболее эффективно с точки зрения модифицирования свойств полимерных материалов. О возможности формирования таких связей были предположения, однако доказательства существования химических связей между макромолекулами и поверхностью неорганических добавок после термомеханической обработки и УФ-облучения этих систем приведены только для некоторых объектов [6—9].

Цель данной работы — показать влияние наноразмерного диоксида титана и УФ-облуче-

ния на термическую устойчивость кристаллической структуры и свойства линейного полиэтилена при повышенных температурах.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.** Исследовали композиции на основе полиэтилена высокой плотности (ПЭ) со средневязкостной молекулярной массой  $9.5 \cdot 10^4$  и степенью кристалличности 54 %. В качестве добавки был использован диоксид титана, синтезированный по методике, изложенной в работе [10], с удельной поверхностью  $77 \text{ м}^2/\text{г}$  и размером частиц 30—50 нм. Добавку в ПЭ вводили в количестве от 0.5 до 7.0 % об. Смешение компонентов проводили в виде сухих порошков и в расплаве полимера. Гомогенизацию добавки в расплаве полимера осуществляли в пластографе Брабендера в течение 40 мин при температуре 453 К. Такой режим совмещения ПЭ с диоксидом титана позволил получить величину среднего квадратичного отклонения распределения частиц добавки в полимере в пределах 0.85—0.90, что свидетельствует о высокой однородности композиций. По аналогичному режиму обрабатывали полимер, не содержащий добавки. Образцы для исследования представляли собой пленки толщиной  $50 \pm 5$  и  $200 \pm 10$  мкм, а также таблетки диаметром 10 мм и толщиной 30.1 мм, полученные горячим прессованием под давлением 35 МПа при температуре 443 К в течение 20 мин. Образцы подвергали воздействию нефильтрованного излучения ртутно-кварцевой лампы ДРТ-1000 в атмосфере воз-

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

духа в течение 20—120 ч при температуре  $298 \pm 5$  К при периодическом переворачивании, так же, как в работе [7].

ИК-спектроскопическое исследование структуры полученных образцов ПЭ проводили на спектрофотометре Specord M-80 с использованием дифференциального метода записи (ДМЗ) ИК-спектров, надежно зарекомендовавшим себя ранее для установления взаимодействия между дисперсными добавками и полимером [7—9]. Методика ДМЗ позволяет компенсировать состав композиционных материалов и проявлять только факторы воздействия на эти материалы (термомеханический, фотохимический). ИК-спектры регистрировали при комнатной температуре. Содержание гель-фракции и количества привитого полимера на частицах добавки определяли, экстрагируя несвязанные макромолекулы ПЭ и свободные наноразмерные частицы диоксида титана кипящим толуолом до постоянного веса остатка.

Рентгенографическое исследование кристаллической структуры образцов ПЭ осуществляли на дифрактометре ДРОН-3, снабженном нагревательной ячейкой. Оптико-микроскопическое исследование структуры образцов ПЭ проводили с помощью микроскопа МИН-8 в поляризованном свете с использованием нагревательного столика.

В качестве свойств композиционных материалов на основе ПЭ определяли разрушающее напряжение при растяжении ( $\sigma_p$ ), теплостойкость по Вика ( $T_B$ ).  $\sigma_p$  образцов ПЭ измеряли с помощью универсальной разрывной машины EZ-40, снабженной нагревательной камерой, при скорости движения зажима 50 мм/мин.  $T_B$  определяли по температуре размягчения термопластичных материалов при нагрузке 1 кг на индентор площадью  $1 \text{ мм}^2$  и скорости нагревания 2 К/мин. Для расчета физико-механических характеристик композиций ПЭ использовали значения 7 параллельных образцов.

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** ИК-спектроскопическое исследование структуры композиций ПЭ— $\text{TiO}_2$  показало наличие новых полос поглощения, положение и интенсивность которых зависит от количества введенных добавок.

В ИК-спектрах ПЭ, содержащего наноразмерный  $\text{TiO}_2$ , отчетливо видны собственные полосы поглощения полимера, положение и ин-

тенсивность которых сохраняются, а также характерный фон в области  $700\text{—}2000 \text{ см}^{-1}$ , усиливающийся с увеличением содержания добавки. При содержании  $\text{TiO}_2$  свыше 5 % становится заметным появление индивидуальной полосы при  $1430 \text{ см}^{-1}$ . Появление поглощения в данной области, как считают авторы работы [6], обусловлено хемосорбцией макромолекул ПЭ на поверхности частиц  $\text{TiO}_2$ , происходящей вследствие механохимических реакций на стадии получения композиций полимера с образованием связей  $\text{Ti—O—C}$ . Такая трактовка подтверждается поведением полосы поглощения при  $1430 \text{ см}^{-1}$  в ИК-спектрах облученных ультрафиолетовым излучением композиций ПЭ с  $\text{TiO}_2$ . После удаления из облученной системы кипящим толуолом несвязанных макромолекул ПЭ и свободных наноразмерных частиц  $\text{TiO}_2$  наблюдается характерный спектр добавки, в котором присутствует полоса при  $1430 \text{ см}^{-1}$ . Образовавшиеся на поверхности  $\text{TiO}_2$  структуры, ответственные за поглощение в этой области, не только устойчивы к действию растворителя и УФ-облучения, но их относительное содержание повышается при увеличении времени облучения. По ИК-спектрам облученных УФ-композиций ПЭ с  $\text{TiO}_2$  также можно фиксировать усиление поглощения в области  $1000\text{—}1300 \text{ см}^{-1}$ , что может быть обусловлено образованием связей типа  $\text{Ti—C}$  [11].

Таким образом, представленные выше данные свидетельствуют о том, что в процессе введения наноразмерного диоксида титана в расплав ПЭ вследствие термомеханического воздействия, а также при УФ-облучении указанных композиций происходит химическое взаимодействие макромолекул полимера с поверхностью добавок неорганической природы.

Результаты ИК-спектроскопического исследования химического взаимодействия макромолекул ПЭ с поверхностью наноразмерных частиц  $\text{TiO}_2$  в процессе механохимического и фотохимического превращений подтверждаются при гель-золь-анализе указанной системы количеством привитого полимера и содержанием гель-фракции в зависимости от концентрации добавок и времени УФ-облучения исследованных композиций (таблица).

После сжигания гель-фракции композиций ПЭ при температуре 873 К установлено, что количество привитого полимера растет с повыше-

**Влияние концентрации наноразмерного  $\text{TiO}_2$  ( $\phi$ , %), времени УФ-облучения ПЭ с 5 % добавки ( $\tau$ , ч) на количество привитого полимера ( $P$ , %) и содержание гель-фракции ( $G$ , %) в композициях**

$\phi$	$P$	$G$	$\tau$	$P$	$G$
0.5	5	3	40	17	15
1.0	7	5	80	19	18
3.0	11	9	120	21	20
5.0	14	11			
7.0	19	14			

нием концентрации наноразмерной добавки и увеличением времени УФ-облучения исследуемых композиций. Причем содержание гель-фракции во всех случаях меньше, чем количество привитого полимера на наноразмерных частицах добавки. Максимальные значения привитого полимера и гель-фракции ( $P=21\%$ ,  $G=20\%$ ) наблюдаются для ПЭ, содержащего 5 %  $\text{TiO}_2$ , при УФ-облучении в течение 120 ч. Повышение концентрации наноразмерной добавки в ПЭ до 7 % практически не привело к осязательному увеличению количества привитого полимера и содержания гель-фракции. Для образцов композиций ПЭ, полученных методом смешения сухих порошков, описанные выше изменения молекулярной и надмолекулярной структуры были весьма незначительны.

Исходя из приведенного выше можно считать доказанным, что часть макромолекул ПЭ химически связана с поверхностью наноразмерных частиц  $\text{TiO}_2$  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 фотоокисление и фотодеструкцию полимера [3], а на фотосшивание макромолекул ПЭ и их химическую прививку к поверхности наноразмерных частиц  $\text{TiO}_2$ .

Структурообразование ПЭ, содержащего наноразмерные добавки, при охлаждении расплава полимера может начаться с кристаллизации макромолекул, химически связанных с поверхностью твердых наночастиц  $\text{TiO}_2$ . Такое предположение для ПЭ, содержащего высокодисперсный  $\text{TiO}_2$ , было сделано ранее [6] и вполне мо-

жет быть реализовано в полимерных композициях с наноразмерным  $\text{TiO}_2$ . Причем индуцированная твердыми наночастицами диоксида титана кристаллизация полимера в условиях химической прививки макромолекул к поверхности этих частиц и пространственной сетки приводит к образованию кристаллической структуры ПЭ, устойчивой к действию повышенной температуры.

Рентгенографическое исследование образцов ПЭ при температуре 423 К показало (рис. 1), что структура облученного УФ исходного полимера в кристаллическом состоянии и содержащего наноразмерные частицы диоксида титана существенно различаются.

На дифрактограммах при температуре 423 К исходного ПЭ и облученного УФ полимера, не содержащего наноразмерных частиц  $\text{TiO}_2$ , наблюдается только диффузный максимум, отвечающий аморфному состоянию полимера, при угле рассеяния  $2\theta$ , несколько смещенном в область меньших значений по сравнению с таким же максимумом при температуре 298 К, вершина которого соответствует  $2\theta = 19.5^\circ$  [12]. В то же время для облученного УФ полимера, содержащего наноразмерные частицы диоксида титана, кроме диффузного максимума, лежащего при тех же значениях  $2\theta$ , на дифрактограммах видны (рис. 1) малоинтенсивные рефлексы кристаллических образований ПЭ от плоскостей 110 ( $2\theta = 21.5^\circ$ ) и 200 ( $2\theta = 23.8^\circ$ ).

Следует заметить, что температура 423 К превышает равновесную температуру плавления полиэтилена [13, 14], а остатки кристаллической

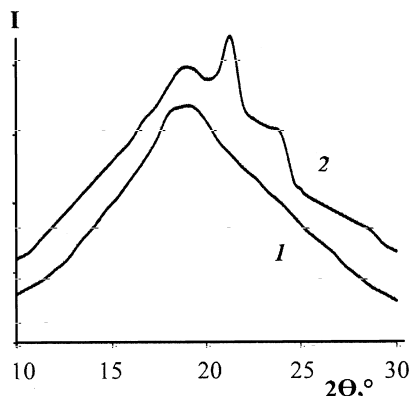


Рис. 1. Дифрактограммы при температуре 423 К исходного ПЭ (1) и содержащего 3 % наноразмерного оксида  $\text{TiO}_2$  (2) при УФ-облучении в течение 120 ч.

структуры ПЭ при этой температуре устойчиво наблюдаются в полимере, содержащем наноразмерную добавку  $\text{TiO}_2$ , при УФ-облучении в течение 80—120 ч.

Таким образом, в расплаве частично сшитого УФ-облучением ПЭ, содержащем наноразмерные частицы  $\text{TiO}_2$ , присутствуют упорядоченные области полимера. Оценка степени кристалличности ПЭ при температуре 423 К показала, что для полимера, содержащего 3—5 % наноразмерного диоксида титана, при УФ-облучении композиций в течение 80—120 ч, значения этого параметра лежат в пределах 7—14 %, то есть могут достигать 25 % от величины степени кристалличности исходного ПЭ, которую он имеет при температуре 298 К.

Такую термическую устойчивость кристаллических образований ПЭ следует, по-видимому, отнести за счет возможности перегрева кристаллитов полимера в условиях их стабилизации в результате химической прививки к поверхности наночастиц  $\text{TiO}_2$  и образовавшейся пространственной сетки при УФ-облучении композиций.

Подтверждением того, что в ПЭ, содержащем наноразмерные частицы  $\text{TiO}_2$  после УФ-облучения композиций сохраняются кристаллические образования при температуре, превышающей равновесную температуру плавления полимера, может служить непосредственное наблюдение в поляризованном свете двулучепреломляющих структур, напоминающих сферолиты. Аналогичную картину наблюдали в работе [15] для сшитого линейного ПЭ, которую авторы объяснили молекулярной упорядоченностью в жидком состоянии в условиях фиксации сшиванием кристаллической структуры полимера (рис. 2).

Необходимо также указать, что повышенная термическая устойчивость кристаллитов ПЭ

может быть обусловлена напряженным состоянием “проходных” молекул полимера в аморфных областях. Присутствие наноразмерных частиц  $\text{TiO}_2$  и межмолекулярных швов в полимере, локализованных в его аморфных областях, неизбежно приводит к повышению напряженности “проходных” цепей. В то же время известно [14], что ориентированные полимеры, находящиеся в напряженном состоянии, плавятся при более высоких температурах, чем ненапряженные образцы.

Перечисленные выше факторы способствуют термической устойчивости кристаллической структуры полимера. В результате в полимере образуются структурные области, которые сохраняют свою локальную упорядоченность при температурах, превышающих его равновесную температуру плавления. В данной работе этот эффект убедительно показан на примере линейного ПЭ, содержащего наноразмерные частицы  $\text{TiO}_2$ , после УФ-облучения.

Наличие высокоупорядоченных образований в расплаве облученного УФ полиэтилена, содержащем наноразмерные частицы  $\text{TiO}_2$ , должно оказывать упрочняющее действие при нагрузках на такие образцы композиционных материалов при температуре, превышающей равновесную температуру плавления полимера. Представляет интерес исследование прочности ПЭ при температуре 423 К и теплостойкости в зависимости от содержания наноразмерного диоксида  $\text{TiO}_2$  и времени УФ-облучения. На рис. 3 видно, что разрушающее напряжение при температуре 423 К облученных УФ (120 ч) образцов ПЭ наиболее интенсивно повышается до содержания наноразмерного диоксида  $\text{TiO}_2$  5 %, в дальнейшем увеличиваясь в меньшей степени. Кроме того, полимерсодержащий наноразмерный диоксид  $\text{TiO}_2$  значительно превосходит по прочности

исходный ПЭ при температуре, превышающей равновесную температуру плавления полимера. Так, в интервале 20—120 ч УФ-облучения ПЭ, содержащий 5 % наноразмерного диоксида  $\text{TiO}_2$ , имеет разрушающее напряжение при растяжении в 3—

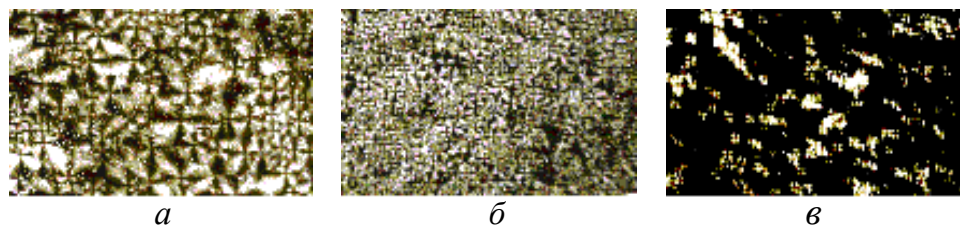


Рис. 2. Оптико-микроскопическая структура исходного ПЭ (а) и содержащего 3 % наноразмерного  $\text{TiO}_2$  (б, в) после 120 ч УФ-облучения (X 500): а, б — при 298, в — при 423 К.

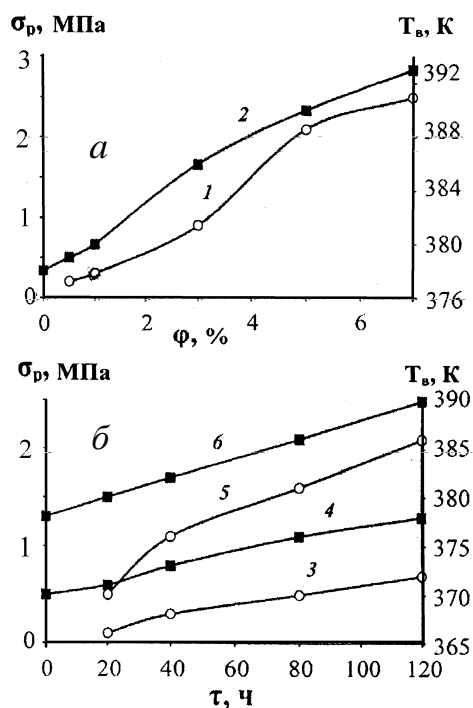


Рис. 3. Зависимость  $\sigma_p$  полиэтилена при 423 К (1, 3, 5) и его  $T_B$  (2, 4, 6) от содержания  $TiO_2$  ( $\phi$ ) после 120 ч УФ-облучения (а), а также исходного ПЭ (3, 4) и содержащего 5 %  $TiO_2$  (5, 6) от времени ( $\tau$ ) УФ-облучения (б).

5 раз выше, чем исходный полимер (рис. 3).

Анализ результатов, представленных в таблице и на рис. 3, свидетельствует о том, что повышение разрушающего напряжения при растяжении облученных УФ образцов ПЭ, содержащего наноразмерный диоксид  $TiO_2$ , при температуре 423 К в основном определяется локальной упорядоченностью полимера в расплаве. Такие устойчивые к температуре кристаллические образования, армирующие расплав полиэтилена, возникли в результате прививки макромолекул к поверхности частиц наноразмерного диоксида  $TiO_2$  вследствие термомеханической обработки и УФ-облучения композиций, а также стабилизации упорядоченных областей полимера твердой поверхностью нанодобавки и пространственной сеткой.

Облученный УФ полиэтилен, содержащий наноразмерную добавку  $TiO_2$ , обладает также более высокой теплостойкостью по сравнению с исходным полимером. На рис. 3 приведена зависимость теплостойкости по Вика полиэтилена

от содержания нанодобавки и времени УФ-облучения композиционных материалов. Видно, что температура размягчения исходного полиэтилена может быть повышена как за счет введения наноразмерного диоксида  $TiO_2$ , так и за счет УФ-облучения исходного полимера и содержащего нанодобавку. Введение до 7 %  $TiO_2$  повышает теплостойкость полиэтилена на 10 К.

УФ-облучение исходного ПЭ значительно повышает его температуру размягчения — при 120 ч облучения всего на 8 К. Аналогичный эффект можно достичь при введении в полиэтилен 5 % наноразмерного диоксида титана. При тех же условиях УФ-облучения теплостойкость системы ПЭ + 7 %  $TiO_2$  увеличивается на 23 К. Повышение теплостойкости полиэтилена при введении наноразмерных диоксидов, УФ-облучении исходного полимера и его композиций в основном коррелирует с изменением молекулярной и надмолекулярной структуры полимера.

**ВЫВОДЫ.** Проведенное исследование различных по характеру физико-механических свойств композиционных материалов на основе линейного полиэтилена показало, что введение наноразмерного диоксида  $TiO_2$  в полимер с последующим УФ-облучением этих материалов является эффективным способом увеличения устойчивости нанокомпозитов к действию повышенных температур. Первичным фактором, определяющим устойчивость нанокомпозитов к повышенной температуре, служит образование химических связей между компонентами системы: макромолекулы полимера—наноразмерная добавка неорганической природы. Такие связи возникают под влиянием термомеханического воздействия при введении добавки в расплав полимера и действия УФ-облучения на нанокомпозиты. При этом УФ-облучение также обуславливает образование межмолекулярных сшивок и пространственной сетки в ПЭ. Такие превращения в структуре кристаллизующегося полимера приводят к термической устойчивости его упорядоченных образований и в итоге к повышенной прочности материала при температуре, превышающей равновесную температуру плавления полимера, а также к увеличению его теплостойкости.

**РЕЗЮМЕ.** На прикладі багатотонажного термопласту (лінійного поліетилену), який містить добавки нанорозмірного діоксиду титана, експериментально

доведено, що термомеханічний та фотохімічний вплив на отримані полімерні наноккомпозити приводить до такої зміни молекулярної і надмолекулярної структури полімера, при якій збільшується міцність при підвищеній температурі та теплостійкість матеріалів.

SUMMARY. 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.

#### ЛИТЕРАТУРА

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

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

Поступила 18.02.2013