

УДК 678.073:678.011

**В.І.Штомпель, В.В.Бойко, Т.В.Дмитрієва, С.В.Рябов, С.К.Кривовська,
Г.Ф.Невмержицька, Л.В.Кобріна, К.В.Янова**

**СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ ПОЛІЕТИЛЕНУ ВИСОКОГО ТИСКУ,
МОДИФІКОВАНОГО КОМПЛЕКСОНАТАМИ ТА АЦЕТАТАМИ МЕТАЛІВ**

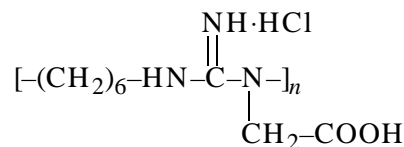
Досліджено вплив ацетатів та комплексонатів металів, зокрема кобальту, міді та цинку, на структурні зміни в поліетилені високого тиску (ПЕВТ), що відбуваються під дією таких факторів, як температура, вологість повітря та УФ-опромінювання. Показано, що дія фізичних факторів на зразки модифікованого ПЕВТ викликає зростання упорядкованості кристалічних площин з індексом Міллера (200). Зразки мають мікрогетерогенну структуру, особливості якої залежать від модифікуючої добавки. Встановлено, що зразки ПЕВТ, модифіковані ацетатом кобальта та комплексонатами кобальта і міді, є вразливими до дії фізичних факторів.

ВСТУП. Здатність полімерних матеріалів розкладатися під дією природних чинників безпосередньо пов'язана з їх хімічною та надмолекулярною структурою. В останні роки проведено детальне дослідження залежності швидкості та завершеності процесів біодеструкції полімерів від хімічної природи полімера, величини їх молекулярної маси, розгалуженої чи тривимірної конфігурації макромолекул, ступеня кристалічності. На біодеградацію впливають також хімічна природа та кількість введених у полімерну матрицю добавок [1–4]. Встановлено, наприклад, вплив солей перехідних металів (зокрема, стеарата кобальта) на зміну властивостей поліолефінів при термо- та фотоокиснювальному старінні [5].

Метою даної роботи було дослідження впливу ацетатів та комплексонатів металів, зокрема кобальту, міді та цинку, на структурні зміни в поліетилені, що відбуваються під дією таких факторів, як температура, вологість повітря та УФ-опромінювання.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Об'єктами дослідження в роботі були порошкоподібний поліетилен високого тиску та зразки ПЕВТ, модифіковані комплексонатами та ацетатами кобальту, міді та цинку.

Комплексонати, що вивчаються, — це солі відповідних металів монохлороцтового похідного полігексаметиленгуанідин-гідрохлориду — ПГМГ-ГХ-ОК структурної формули:



Вміст добавок у ПЕВТ становив 3 % мас. Перелік об'єктів дослідження: зразки 1–7 — ПЕВТ (1); ПЕВТ + комплексонат Со-ПГМГ-ГХ-ОК (2); ПЕВТ + комплексонат Cu-ПГМГ-ГХ-ОК (3); ПЕВТ + комплексонат Zn-ПГМГ-ГХ-ОК (4); ПЕВТ + ацетат Со (5); ПЕВТ + ацетат Cu (6); ПЕВТ + ацетат Zn (7) відповідно.

Зразки одержували методом компресійного формування при температурі 120 °С у вигляді плівок. Їх витримували у кліматермокамері на протязі 120 діб при температурі (38 ± 2) °С; вологості (96 ± 2) % та піддавали впливу УФ-опромінювання. Фізико-механічні характеристики зразків визначали за стандартним методом, прийнятим у полімерному матеріалознавстві.

Особливості аморфно-кристалічної структури зразків модифікованого ПЕВТ досліджували методом ширококутового розсіювання рентгенівських променів за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-4-07, рентгенооптична схема якого виконана за методом Брегга-Брентано (на "відбиття" первинного пучка випромінювання від поверхні досліджуваних зразків). Структурну неоднорідність (гетерогенність) на нанорозмірному рівні зразків модифікова-

ного ПЕВТ вивчали методом малокутового розсіювання рентгенівських променів за допомогою малокутової рентгенівської камери КРМ-1, щільна колімація якої виконана за методом Краткі. Геометричні параметри колімаційної системи камери задовольняють умови нескінченної висоти первинного пучка [6]. Експериментальні профілі інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів нормували на величину їх розсіювального об'єму та фактор послаблення первинного пучка досліджуваними зразками.

Усі рентгенографічні дослідження виконували в $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні, монохроматизованому Ni -фільтром.

Величину відносного рівня кристалічності $X_{\text{кр}}$ визначали за методом Метьюза [7]:

$$X_{\text{кр}} = \frac{Q_{\text{кр}}}{Q_{\text{кр}} + Q_{\text{ам}}} \cdot 100,$$

де $Q_{\text{кр}}$ і $Q_{\text{ам}}$ — площі під “кристалічною” і “аморфною” частинами дифрактограми в єдиному інформаційному інтервалі кутів розсіювання ($2\theta_1$ — $2\theta_2$).

Ефективний розмір (порядок величини) кристалітів L досліджуваних зразків у вихідному стані та після УФ-опромінення в кліматермокамері визначали згідно із рівнянням Шеррера [8]:

$$L = K\lambda(\beta \cos\theta_m),$$

де K — постійна, величина якої залежить від форми кристалітів, при цьому для ламелярних кристалітів поліетилену $K=1$ [9]; β — кутова напівширина найбільш чітких дифракційних максимумів із кутовим положенням $2\theta_m$, які характеризують кристалічну структуру полімера.

Середню відстань d між шарами фрагментів макроланцюгів ПЕВТ визначали згідно з рівнянням Брегга:

$$d = \lambda(2\sin\theta_m)^{-1},$$

де λ — довжина хвилі характеристичного рентгенівського випромінювання (для $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання $\lambda=0.154$ нм).

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. У таблиці наведені фізико-механічні показники ПЕВТ та зразків модифікованого ПЕВТ до та після витримання в кліматермокамері, з яких випливає, що введення в ПЕВТ комплексонатів різних металів, а також ацетату Co приводить до підвищення показника міцності вихідних зразків. Для зразків, які містять ацетати Cu та Zn ,

Фізико-механічні показники ПЕВТ та зразків модифікованого ПЕВТ до та після витримання в кліматермокамері

Зразок	До кліматермокамери		Після кліматермокамери	
	Міцність, МПа	Відносне подовження, %	Міцність, МПа	Відносне подовження, %
1	8.26	276	6.90	41.8
2	8.69	188	6.46	18.2
3	8.50	276	6.50	20.2
4	8.84	384	8.50	24.8
5	8.64	174	4.39	7.6
6	7.59	103	7.97	12.6
7	8.19	98	8.10	13.6

Примітки. Зразки 2–4 модифіковані ацетатом Co , Cu і Zn відповідно, зразки 5–7 — комплексонатами вказаних вище металів.

спостерігається незначне зниження міцності. В той же час відносне подовження зменшується (за виключенням зразків 3, 4). Тобто можна припустити, що вироби з модифікованих ПЕВТ будуть мати необхідні експлуатаційні властивості за показником міцності. Після витримки у кліматермокамері міцність вихідного ПЕВТ зменшилась на 16.5 %, а відносне подовження — на 85 %. Що стосується модифікованих зразків, то найбільш вразливим до дії УФ-опромінення є зразок 5 (ПЕВТ, модифікований ацетатом Co), міцність якого зменшилась на 49 %, а відносне подовження — на 95 %. Зниження показників міцності та відносного подовження спостерігається також для зразків ПЕВТ, модифікованих комплексонатами Co та Cu (зразки 5 та 6). В той же час для зразків з комплексонатом та ацетатом Zn (зразки 4 та 7) показник міцності до та після кліматермокамери майже не змінюється, а для зразка 6 (модифікація ПЕВТ ацетатом Cu), навпаки, спостерігається підвищення даного показника на 5 %.

Можна припустити, що зміна механічних характеристик досліджуваних об'єктів зумовлена специфічною дією фізичних чинників (тепло, волога, УФ-опромінювання) на структуру вихідного та модифікованих ПЕВТ.

На рис. 1 наведені ширококутові рентгенівські дифрактограми до та після витримки в клі-

матермокамері вихідного ПЕВТ (криві 1, 1') та ПЕВТ, модифікованого комплексонатами (криві 2, 2'; 3, 3'; 4, 4'). Як видно, УФ-опромінення досліджуваних зразків викликає зростання рівня упорядкованості типу площин кристалічної ґратки з індексом Міллера (200), що проявляється у зростанні інтенсивності дифракційного максимуму (200), кутове положення ($2\theta_m$) якого на дифрактограмах становить 23.4° .

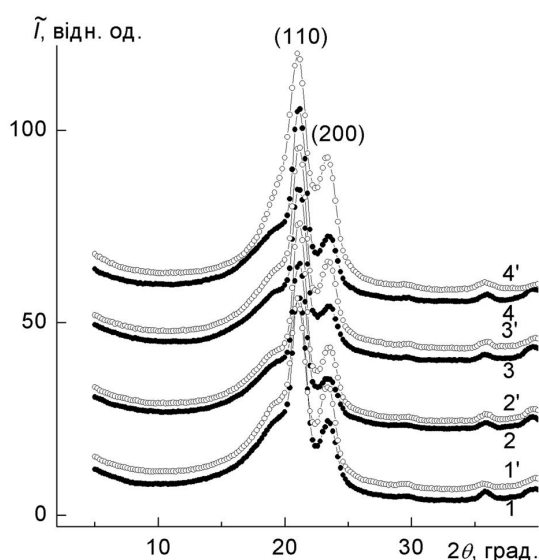


Рис. 1. Ширококутові рентгенівські дифрактограми вихідного ПЕВТ (1, 1') і модифікованих комплексонатами Со (2, 2'), Cu (3, 3'), Zn (4, 4') до (1–4) та після (1'–4') УФ-опромінення.

Разом з тим на рентгенівських дифрактограмах зразків ПЕВТ, модифікованих комплексонатами Cu(II) (криві 3, 3') і особливо Zn(II) (4, 4'), під дією УФ-опромінення в кліматермокамері має місце зростання інтенсивності також і дифракційного максимуму (110) при $2\theta_m = 19.1^\circ$. Останнє вказує на зростання кількості макромолекул ПЕВТ, що утворюють кристалічні площини, і дифракцію рентгенівських променів, яка викликає появу на рентгенівській дифрактограмі максимуму при $2\theta_m = 19.1^\circ$. Між тим збільшення упорядкованості цих площин під дією УФ-опромінення у кристалічній ґратці вихідного ПЕВТ (криві 1, 1') та зразку, в об'ємі якого містяться комплексонат Со (криві 2, 2'), не виникає. Оцінка величини відносного рівня кристалічності $X_{кр}$ за методом Метьюза показує, що

до УФ-опромінення для зразків як вихідного, так і для ПЕВТ, модифікованого комплексонатами Со, Cu і Zn, величина $X_{кр} \approx 60–62\%$. Після дії УФ-опромінювання на зразки ПЕВТ і модифікованого комплексоната Со величина $X_{кр}$ становить $\approx 65–67\%$, тоді як для зразків ПЕВТ, модифікованих комплексонатами Cu і Zn, даний показник дорівнює ≈ 70 і 75% відповідно. Одержані результати добре корелюють з наведеними вище фізико-механічними показниками, а саме, внаслідок зростання ступеня кристалічності в зразку 4 (ПЕВТ, модифікований комплексонатами Zn) після витримки в кліматермокамері його міцність практично залишається на тому ж рівні, що і для вихідного зразка. Можна припустити, що в даному випадку спостерігається не підвищення деградабельних властивостей, а, навпаки, ефект стабілізації поліетилену комплексонатами Zn до дії таких факторів, як температура, волога та УФ-опромінення.

Ефективний розмір (порядок величини) кристалітів L , що характеризують кристалічну структуру полімера, згідно із рівнянням Шеррера [8], як для вихідного ПЕВТ, так і ПЕВТ, модифікованого комплексонатами Со(III), Cu(II) та Zn(II), до УФ-опромінення становить 7.8 нм, а після УФ-опромінення — 7.5 нм (для розрахунків використовували дифракційні максимуми при $2\theta_m = 21.0^\circ$ і 23.4°).

Як відомо, утворення метало-полімерних комплексів при модифікації полімерів солями металів відбувається в міжмолекулярному просторі, внаслідок чого відстань між макромолекулами, координованими катіонами металів, зростає порівняно із вихідними полімерами. Наприклад, у випадку модифікації поліблокових поліуретанів солями перехідних металів Cu(II) і Fe(III), цей факт має відображення в прояві на ширококутових рентгенівських дифрактограмах одного малоінтенсивного дифракційного максимуму в області кутів розсіювання (2θ) близько $10–12^\circ$ [10]. Однак при співставленні ширококутових рентгенівських дифрактограм зразків вихідного і модифікованого комплексонатами ПЕВТ (рис. 1) такого дифракційного максимуму не виявлено.

У той же час на дифрактограмах зразків ПЕВТ, модифікованих ацетатами перехідних металів (рис 2), присутні малоінтенсивні дифрак-

ційні максимуми (вказані стрілкою), кутове положення та інтенсивність яких залежать від іонного радіусу катіона металу M^{n+} (величини координаційного числа та кількості координаційних центрів).

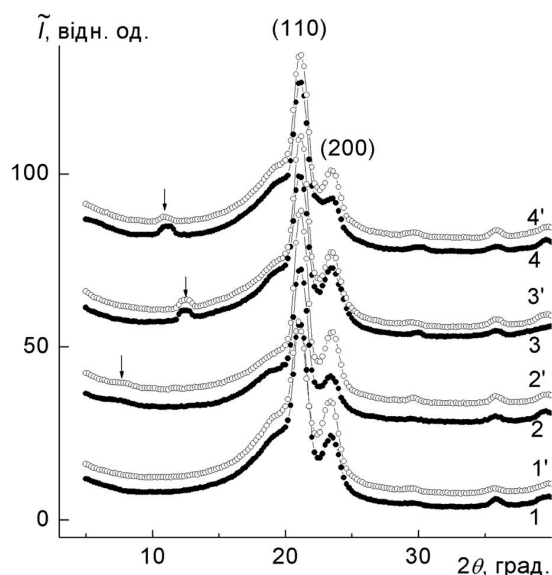


Рис. 2. Ширококутові рентгенівські дифрактограми вихідного ПЕВТ (1,1') та модифікованих ацетатами Со (2,2'), Сu (3,3'), Zn (4,4') до (1-4) та після (1'-4') УФ-опромінення.

На рентгенівській дифрактограмі зразка 5 (рис. 2, крива 2), крім основних дифракційних максимумів, які характеризують аморфно-кристалічну структуру полімерної матриці, проявляється малоінтенсивний дифракційний максимум при $2\theta_m \approx 7.5^\circ$. Середня відстань d між шарами фрагментів макроланцюгів ПЕВТ, які координовані катіонами Co^{3+} в об'ємі ПЕВТ, становить 1.7 нм. Разом з тим на рентгенівських дифрактограмах зразків 6 та 7, модифікованих ацетатом Сu (рис. 2, крива 3) та Zn (крива 4), для яких характерне координаційне число 4, спостерігається більш інтенсивний дифракційний максимум в області більших значень кутів розсіювання ($2\theta_m \approx 12.4^\circ$ і 11.0° відповідно), ніж у випадку Со (III), внаслідок більшої кількості координаційних центрів. Середня брегівська відстань d між шарами фрагментів макромолекул ПЕВТ, координованих катіонами Su^{2+} або Zn^{2+} , становить 0.7 і 0.8 нм відповідно. Слід зазначити, що за даними фізико-механічних випробувань, зразок

ПЕВТ, модифікований саме ацетатом Со, має найменші міцнісні показники, тобто більш чутливий до дії фізичних факторів у порівнянні з іншими досліджуваними матеріалами.

Встановлено, що дія фізичних факторів на модифіковані зразки ПЕВТ практично не викликає зміни кутового положення дифракційних максимумів (рис. 2, криві 2'-4'). Не змінюються, відповідно, і відстані d між шарами фрагментів макромолекул, що їх утворюють. У той же час відбувається зростання упорядкованості кристалічних площин (200) в об'ємі кристалітів ПЕВТ. Про це свідчить збільшення інтенсивності дифракційного максимуму при $2\theta_m = 23.4^\circ$ на дифрактограмах зразків вихідного ПЕВТ та модифікованого ацетатами Со, Сu і Zn.

На рис. 3 наведені профілі інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів зразків вихідного ПЕВТ (1, 1') та модифікованого комплексонатами (а) чи ацетатами (б) Со (2, 2'), Сu (3, 3') чи Zn (4, 4') до (1-4) та після УФ-опромінення (1'-4'), представлених у вигляді графіків залежності \tilde{I} від 2θ , де \tilde{I} — інтенсивність розсіювання без внесення колімаційної поправки.

Встановлено, що всі досліджувані зразки ПЕВТ характеризуються мікрогетерогенною структурою. Це означає, що в об'ємі всіх зразків ПЕВТ існує контраст електронної густини. Оцінку ефективного розміру існуючих мікрообластей гетерогенності в об'ємі зразків вихідного ПЕВТ та модифікованого різними методами виконували шляхом визначення такого структурного параметра, як діапазон гетерогенності l_p [11]. Цей параметр безпосередньо пов'язаний із середнім діаметром мікрообластей гетерогенності в двофазовій системі ($\langle l_1 \rangle$ і $\langle l_2 \rangle$): $l_p = \varphi_2 \langle l_1 \rangle = \varphi_1 \langle l_2 \rangle$, де φ_1, φ_2 — об'ємні частки мікрообластей ($\varphi_1 + \varphi_2 = 1$). Виявлено, що величина l_p вихідного ПЕВТ як до, так і після витримки у кліматермокамері становить близько 16 нм. Разом з тим величина ефективного розміру мікрообластей гетерогенності модифікованих комплексонатами зразків ПЕВТ значною мірою залежить від типу металу і становить 21, 14 і 10 нм відповідно для зразків 2, 3 та 4 (модифікація комплексонатом Со, Сu та Zn), тоді як при модифікації ПЕВТ ацетатами Со, Сu чи Zn — величина $l_p \approx 15$ нм незалежно від типу металу.

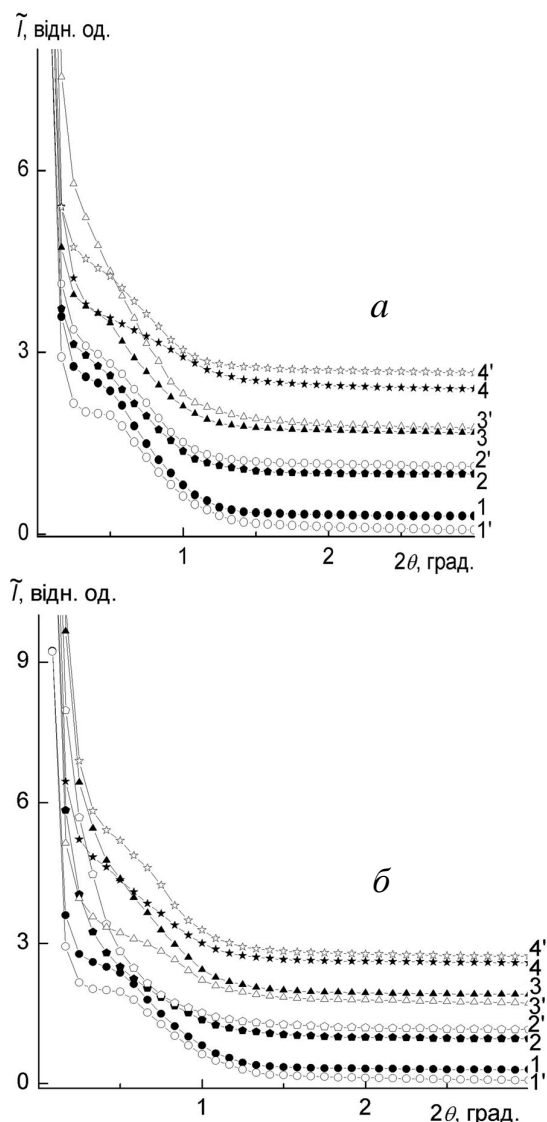


Рис. 3. Профілі інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів зразків вихідного ПЕВТ (1,1') та модифікованого комплексонатами (а) чи ацетатами (б) Со (2,2'), Сu (3,3') та Zn (4,4') до (1-4) та після (1'-4') УФ-опромінення.

ВИСНОВКИ. Таким чином, методом рентгенографічного аналізу проведені дослідження структурних особливостей матеріалів на основі поліетилену високого тиску, модифікованого комплексонатами та ацетатами Со(III), Сu(II) та Zn(II). Показано, що дія фізичних факторів (УФ-опромінення, температура та волога) на зразки ПЕВТ, модифікованого досліджуваними сполуками, викликає зростання упорядко-

ваності кристалічних площин з індексом Міллера (200). За даними малокутової рентгенографії встановлено, що зразки ПЕВТ, модифіковані комплексонатами чи ацетатами Со(III), Сu(II) та Zn(II), мають мікрогетерогенну структуру, особливості якої залежать від модифікуючої добавки. Результати рентгенографічних досліджень корелюють з фізико-механічними показниками модифікованих зразків. Встановлено, що вразливим до дії фізичних факторів є ПЕВТ, модифікований ацетатом Со та комплексонатом Со, а також ПЕВТ, модифікований комплексонатом Сu. У випадку модифікації ацетатами Сu та Zn спостерігається ефект стабілізації ПЕВТ до дії даних чинників.

РЕЗЮМЕ. Исследовано влияние ацетатов и комплексонатов металлов, в частности кобальта, меди и цинка, на структурные изменения в полиэтилене высокого давления (ПЭВД), происходящие под действием таких факторов, как температура, влажность воздуха и УФ-излучения. Показано, что действие физических факторов на образцы модифицированного ПЭВД вызывает увеличение упорядоченности кристаллических плоскостей с индексом Миллера (200). Образцы имеют микрогетерогенную структуру, особенности которой зависят от модифицирующей добавки. Установлено, что образцы ПЭВД, модифицированные ацетатом кобальта и комплексонатами кобальта и меди, чувствительны к действию физических факторов.

SUMMARY. In the research presented, influence of acetates and complexonates of metals, including cobalt, copper and zinc, on the structural changes in the high pressure polyethylene (HPPE) occurring under the impact of factors such as temperature, humidity and UV-radiation is investigated. It was shown, that the effect of physical factors on the modified samples of HPPE increased the order of crystalline surfaces with index Miller (200). Samples possess a microheterogeneous structure, depending on type of modifying additives. It was established, that samples of HPPE, modified by cobalt acetate and cobalt and copper complexonates are responsive and most sensitive to the action of above-mentioned physical factors.

ЛІТЕРАТУРА

1. Васнев В.А. // Высокомолекуляр. соединения. -Сер. Б. -1997. -39, № 12. -С. 2073—2086.
2. Суворова А.И., Тюкова И.С., Труфанова Е.И. // Успехи химии. -2002. -№ 5. -С. 494—503.

-
3. *Лошадкин Д.В.* // Пластические массы. -2002. -№ 7. -С. 41—44.
 4. *Кобріна Л.В., Рябов С.В., Керча Ю.Ю.* // Композиційні полімерні матеріали. -2003. -35, № 3. -С. 86—94.
 5. *Рибкіна С.П., Шостак Т.С., Пахаренко В.О. та ін.* // Хімічна промисловість України. -2009. -№ 6. -С. 42—45.
 6. *Липатов Ю.С., Шилов В.В., Гомза Ю.П., Кругляк Н.Е.* Рентгенографические методы исследования полимеров. -Киев: Наук. думка, 1982.
 7. *Штомпель В.И., Керча Ю.Ю.* Структура линейных полиуретанов. -Киев: Наук. думка, 2008.
 8. *Mathews J.L., Peiser H.S., Richards R.B.* // Acta cryst. -1949. -2, № 1. -P. 85—90.
 9. *Гинье А.* Рентгенография кристаллов. Теория и практика / Пер. с англ. -М.: Физматгиз, 1961.
 10. *Мартынов М.А., Вилечжанина К.А.* Рентгенография полимеров. -Л.: Химия, 1972.
 11. *Perret R., Ruland W.* // Kolloid Z. – Z. Polymere. -1971. -**V.247**. -S. 835—843.

Інститут хімії високомолекулярних сполук
НАН України, Київ
ДВУЗ Український державний хіміко-технологічний
університет, Дніпропетровськ

Надійшла 18.09.2012