

УДК 541.64 : 539.199 : 543.422.4

ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ВЛИЯНИЯ ОБЛУЧЕНИЯ УСКОРЕННЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ
НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИЭТИЛЕНА
С ПОВЕРХНОСТЬЮ ДИСПЕРСНЫХ ОКИСЛОВ КРЕМНИЯ
И ТИТАНА

Дорошенко В. Н., Ткаченко А. И., Гордиенко В. П.

Изучено взаимодействие между макромолекулами полиэтилена и поверхностью дисперсных окислов кремния и титана в необлученных и облученных ускоренными электронами системах. Сделано предположение, что вследствие механо-химических и радиационно-химических процессов между компонентами гетерогенных систем образуются химические связи типа $\equiv\text{Э}-\text{O}-\text{C}\equiv$ и $\equiv\text{Э}-\text{C}\equiv$, где Э—Si, Ti. Предложен механизм образования таких связей.

Ранее было показано [1–5], что облучение полимеров (в частности, ПЭ), содержащих наполнители различной природы, приводит к изменению радиационно-химических превращений макромолекул, обусловленному присутствием гетерогенных добавок. При этом значительно улучшается ряд свойств облученной системы по сравнению с облученным полимером, не содержащим наполнителей.

По-видимому, одним из определяющих факторов в формировании свойств облученной гетерогенной системы является характер взаимодействия макромолекул с поверхностью наполнителей.

Образование химической связи между компонентами в наполненном полимере под влиянием ионизирующего излучения должно быть наиболее эффективно с точки зрения модификации свойств гетерогенной системы. О возможности образования такой связи были предположения в работах [1, 3], однако доказательства до сих пор отсутствуют.

В настоящей работе приведены экспериментальные доказательства и предложен механизм образования химических связей между макромолекулами ПЭ и поверхностью дисперсных окислов при облучении гетерогенных систем ускоренными электронами.

Объектами исследования являлись гетерогенные системы на основе полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) марки 15802-020 и полизтилена высокой плотности (ПЭВП) марки 21006-075. В качестве наполнителей использовали: аэросил (А-175) с удельной поверхностью $S=175 \text{ м}^2/\text{г}$, метилвинилаэросил (МВА) с $S=150 \text{ м}^2/\text{г}$ и двуокись титана (TiO_2) рутильной формы с $S=5-7 \text{ м}^2/\text{г}$. Содержание наполнителей изменяли от 0,1 до 12 об. %. Методика приготовления гетерогенных систем и пленок на их основе описана в работе [3]. Облучение образцов проводили ускоренными электронами при мощности дозы 1 $\text{Мрад}/\text{сек}$ на воздухе. Интервал поглощенных доз составлял 5–100 Мрад .

ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре UR-20 в области $4000-400 \text{ см}^{-1}$. С целью оценки индивидуального вклада, вносимого гетерогенными добавками в полимер до облучения и в процессе облучения, использовали дифференциальный метод записи ИК-спектров пленок одинакового состава.

В ИК-спектрах ПЭНП и ПЭВП, содержащих TiO_2 , отчетливо видны собственные полосы поглощения полимера [6], положение и интенсивность

которых сохраняются, а также характерный фон в области $700-2000 \text{ см}^{-1}$, усиливающийся с увеличением содержания окисла. При больших количествах TiO_2 становится заметным появление индивидуальной полосы при 1430 см^{-1} небольшой интенсивности. Появление поглощения в этой области, как считают в работе [7], связано с хемосорбцией макромолекул ПЭ на поверхности TiO_2 . Такая трактовка подтверждается поведением полосы при 1430 см^{-1} в ИК-спектрах облученных композиций.

На рис. 1 показан ИК-спектр нерастворимой в кипящем толуоле фракции (гель-фракции) ПЭНП с 5,1% TiO_2 , облученного дозой 10 Mrad . После удаления из облученной системы макромолекул ПЭ, не участвующих в образовании пространственной сетки, и несвязанных частиц наполнителя наблюдается характерный спектр TiO_2 [8, 9], в котором присутствует полоса 1430 см^{-1} . Образовавшиеся на поверхности TiO_2 структуры, ответственные за поглощение в этой области, не только устойчивы к действию растворителя и излучения, но их относительное содержание увеличивается при повышении дозы от 5 до 100 Mrad .

На рис. 2, а показано изменение интенсивности полосы 1430 см^{-1} в ПЭНП с 2% TiO_2 на фоне изменений интенсивностей полос поглощения полимера, соответствующих группам $-\text{CH}=\text{CH}_2$ (888 см^{-1}), $-\text{CH}=\text{CH}-$

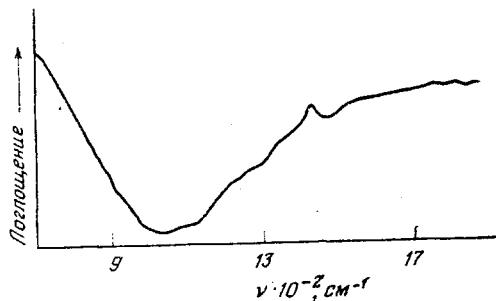


Рис. 1. ИК-спектр гель-фракции ПЭНП, содержащего 5,1% TiO_2 , облученного дозой 10 Mrad

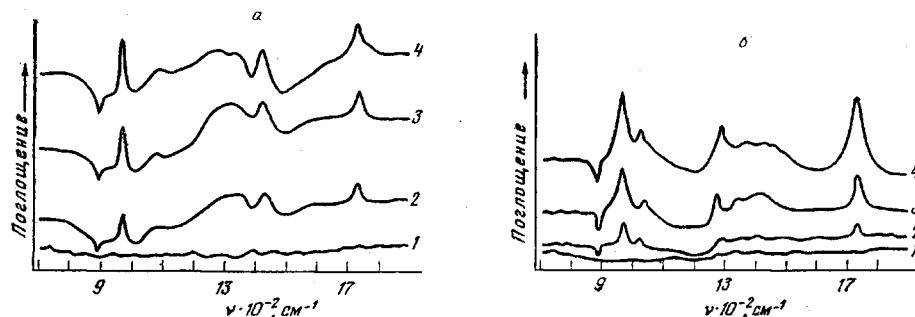


Рис. 2. ИК-спектры ПЭНП, содержащего 2% TiO_2 (а) и 3,5% А-175 (б)
Поглощенная доза: 1 — 0, 2 — 30, 3 — 50, 4 — 100 Mrad (дифференциальный метод записи)

(965 см^{-1}) и $=\text{C}=\text{O}$ (1720 см^{-1}), концентрация которых меняется с увеличением поглощенной дозы [10]. По ИК-спектрам облученных композиций ПЭ с TiO_2 также можно фиксировать усиление поглощения в области $1000-1300 \text{ см}^{-1}$, что, по-видимому, обусловлено образованием связей типа $\text{Ti}-\text{C}$. Такое отнесение поглощения основано на том, что в этой области наиболее часто встречаются полосы, отвечающие деформационным колебаниям С—Н-связей в группах Э—CH₂, где Э—Ge, Sn, Si [11].

Из приведенных данных видно, что при формировании и облучении гетерогенных систем на основе ПЭ и TiO_2 может происходить образование достаточно устойчивых химических связей полимер-наполнитель.

В ИК-спектрах гетерогенных систем на основе ПЭНП, ПЭВП и дисперсных кремнеземов наблюдались новые полосы поглощения, положение и интенсивность которых зависят от количества А-175 и МВА.

Введение в полиэтилен 0,1–2% А-175 и МВА приводит к появлению в ИК-спектрах полос 475, 810 см^{-1} и широкой полосы 1000–1200 см^{-1} с максимумом при 1120 см^{-1} . Поглощение при 475 и 810 см^{-1} принадлежит соответственно деформационным и симметричным валентным колебаниям связей Si—O кремнийкислородного остова [11, 12], а в области 1000–1200 см^{-1} обусловлено асимметричными валентными колебаниями связей Si—O (1050–1080 см^{-1} по данным различных авторов) и деформационными колебаниями OH в силанольных группах при 1120 см^{-1} [13].

Увеличение количества А-175 и МВА в полиэтилене приводит к появлению в ИК-спектрах композиций полос при 500–515 см^{-1} и усилению

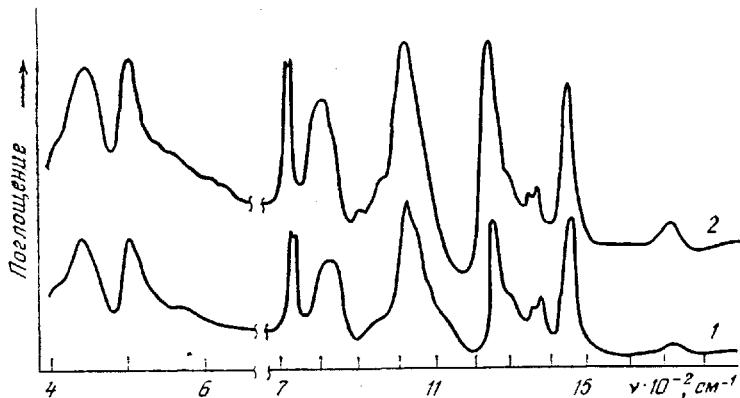


Рис. 3. ИК-спектры ПЭНП (1) и ПЭВП (2), содержащих 10% А-175 (дифференциальный метод записи, $\Delta t=8 \text{ мкм}$)

поглощения в области 1000–1300 см^{-1} , а введение наполнителей до 10–12% вызывает образование двух интенсивных полос в областях 1020–1080 и 1240–1280 см^{-1} (рис. 3). Появление полос в области 1000–1300 см^{-1} , которые интенсивнее, чем полосы соответствующих углеродных связей, характерно для ИК-спектров кремнийорганических соединений, содержащих группы $=\text{Si}-\text{O}-\text{R}$ (1020–1080 см^{-1}) и $=\text{Si}-\text{R}$ (1240–1280 см^{-1}), где R — алкил.

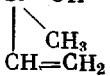
Интенсивное поглощение при 1000–1020 см^{-1} приписывается авторами работы [14] спирты структурам типа $\text{Si}-(\text{CH}_2)_n-\text{Si}$. По-видимому, изменения в ИК-спектрах ПЭ, содержащего дисперсные кремнеземы, можно объяснить образованием при определенных условиях химических связей полимер-наполнитель. Это предположение подтверждается также появлением в композициях полиэтилена при концентрациях А-175 и МВА выше 3,5% полосы 500–515 см^{-1} , которая относится к валентным колебаниям связей Si—C [11].

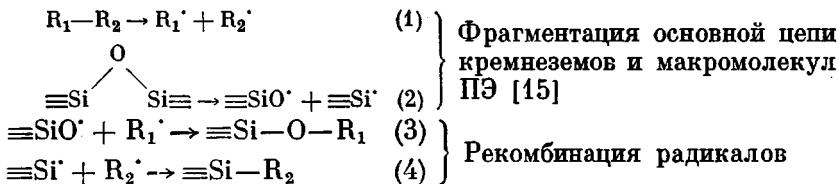
Облучение композиций ПЭ, содержащих 10–12% А-175 и МВА, мало изменяет положение и интенсивность полос, отнесенных к участкам макромолекул или их фрагментам, химически связанным с поверхностью кремнеземов. Однако при дозах свыше 30 $M\text{рад}$ в ИК-спектрах композиций ПЭ с добавками 3–5% А-175 и МВА наблюдается усиление поглощения при 1020 и 1270 см^{-1} . На рис. 2, б эти изменения показаны на примере ПЭНП, содержащего 3,5% А-175.

После термической обработки облученных композиций ПЭ с аэросилом в вакууме при 150° в течение 5 час. интенсивность полос 1020 и 1270 см^{-1} увеличивается. По-видимому, при облучении привитые к поверхности аэросила органические группы спиваются с макромолекулами полимера. При этом увеличивается относительное содержание структур типа $\text{SiO}-(\text{CH}_2)_n-\text{Si}$. Термическая обработка облученных композиций приводит к дополнительному связыванию частиц кремнеземов в результате рекомби-

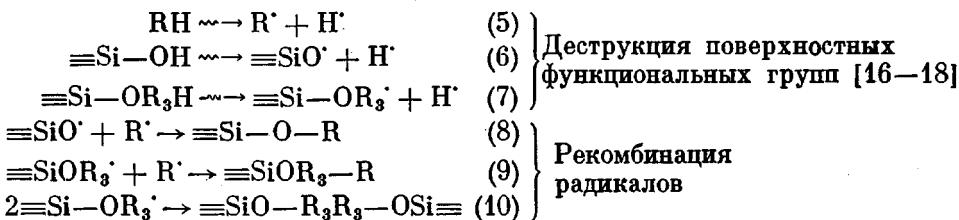
нации захваченных в системе радикалов, образующихся при радиолизе поверхностных функциональных групп и макромолекул ПЭ.

Таким образом, полученные в работе данные позволяют предполагать, что в процессе введения дисперсных окислов в расплав полимера и в процессе облучения композиций происходит химическое взаимодействие макромолекул ПЭ с поверхностью наполнителей. Этот процесс для систем с А-175 и МВА, содержащих на поверхности соответственно группы Si—OH —Si—OH

и  , можно представить с помощью следующих radicalных реакций, объясняющих сходство в поведении этих систем.



Радиационно-химические реакции



Аналогичные реакции могут, по-видимому, происходить в композициях ПЭ, содержащих TiO₂.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского АН УССР

Поступила в редакцию
26 VII 1977

Литература

- R. A. V. Raff, R. V. Subramanian, D. J. Schechter, M. F. Adams, Isotopes and Radiation Technology, 9, 306, 1972.
- C. M. Берялант, А. А. Гавловский, Г. Л. Осиенко, Пласт. массы, 1975, № 3, 16.
- В. П. Гордиенко, Н. Т. Картель, К. А. Супруненко, В. Н. Дорошенко, А. М. Кабакчи, Высокомолек. соед., А17, 1737, 1975.
- В. И. Дакин, В. И. Николаев, З. С. Егорова, Пласт. массы, 1975, № 11, 13.
- В. П. Гордиенко, В. И. Григорьев, В. Н. Дорошенко, А. Н. Тынный, А. М. Кабакчи, Пласт. массы, 1975, № 12, 18.
- J. P. Luongo, R. Salovey, J. Appl. Polymer Sci., 7, 2307, 1963.
- M. C. Акутин, А. В. Уваров, Г. М. Озеров, Высокомолек. соед., 8, 2195, 1966.
- V. A. Zeitler, C. A. Brown, J. Phys. Chem., 61, 1174, 1957.
- V. M. Herrmann, H. R. Boehm, J. anorg. allg. Chem., 368, 73, 1969.
- Ф. А. Махлис, Радиационная физика и химия полимеров, Атомиздат, 1972.
- Н. А. Чумаевский, Успехи химии, 32, 1152, 1963.
- G. Wirsing, Naturwissenschaften, 50, 466, 1963.
- T. Takamura, H. Voshiga, K. Inazura, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 195, 12, 1964.
- А. И. Акишин, Л. Н. Панкратова, М. В. Железникова, В. И. Титов, Химия высоких энергий, 7, 462, 1975.
- K. Симионеску, K. Onrea, Механохимия высокомолекулярных соединений, «Мир», 1970.
- K. A. Супруненко, Кандидатская диссертация, Киев, ИФХ АН УССР, 1970.
- T. Н. Бурушкина, Кандидатская диссертация, Киев, ИФХ АН УССР, 1969.
- Д. И. Швец, К. А. Супруненко, В. Н. Дорошенко, В. В. Стрелко, Сб. Поверхностные явления в дисперсных системах, «Наукова думка», 3, 152, 1974.

THE EFFECT OF RADIATION BY FAST ELECTRONS
ON THE INTERACTION BETWEEN POLYETHYLENE MACROMOLECULES
AND THE SURFACE OF DISPERSIVE SILICON
AND TITANIUM OXIDES AS STUDIED BY IR-SPECTROSCOPY

Doroshenko V. N., Tkachenko A. I., Gordienko V. P.

Summary

The interaction between polyethylene macromolecules and the surface of dispersive silicon and titanium oxides is studied in the systems nonirradiated or irradiated by fast electrons. It is proposed that owing to mechanochemical and radiochemical processes between the heterogeneous system components, the chemical bonds of the type of $\equiv E-O-C \equiv$ and $\equiv E-C \equiv$, where E is Si, Ti, are formed. A mechanism of the formation of such bonds is presented.
