

## ПРАХОВА РЕНТГЕНОВА ДИФРАКТОМЕТРИЯ НА ОБЛЪЧЕНО С УВ-ЛЪЧЕНИЕ ПОЛИЕТИЛЕНОВО ФОЛИО, СЪДЪРЖАЩО ЖЕЛЯЗНА СОЛ

Стилияна Михалева, Андон Попов, Атанас Атанасов, Димитрина Кирякова  
 Университет „Проф. д-р Асен Златаров”, бул. „Проф. Яким Якимов” 1, Факултет по  
 технически науки, 8010 Бургас, България, [stelapm@abv.bg](mailto:stelapm@abv.bg)

### РЕЗЮМЕ

Получени са композиции на основа полиетилен висока плътност и 2 mmol/kg железен ацетилацетонат  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{AcAc})_3$  чрез механично смесване на изходния полимер и железната сол с последващо пресоване на композицията. Филмите с дебелина около 400  $\mu\text{m}$  са облъчени с УВ-лъчение с дължина на вълната в интервал 185 - 254 nm в продължение на 35, 60, 90 и 150 часа.

Проведен е рентгеноструктурен анализ на получените облъчени композиции. Контролирана е геометрията на интензитетното разпределение на дифрактиралото лъчение, в зависимост от експозицията на облъчване, респ. от степента на фотоиницираната деструкция. За интерпретация на получените прахово дифрактометрични данни е използван унифициран рентгенодифракционен софтуер. Индексирани са елементарните кристални клетки на получените композиции. Установени са промяната на съвършенството, типа и концентрацията на дефектите на кристалната фаза.

**Ключови думи:** полиетилен висока плътност, железен ацетилацетонат, композиции, УВ-облъчени, рентгеноструктурен анализ.

### ВЪВЕДЕНИЕ

Полимерната верига на полиетилен висока плътност (ПЕВП) е изградена само от C–C и C–H връзки и не абсорбира светлина с дължина на вълната по-голяма от 190 nm. ПЕВП, който не съдържа стабилизатори може да претърпи разлагане след излагане на УВ лъчи за време по-малко от една година. Това се дължи на факта, че при синтеза на полиолефини се образуват карбонилни, пероксидни, хидроксилни, хидропероксидни, ненаситени групи и т. н., които абсорбират светлина с по-голяма дължина на вълната, което е причина за образуването на свободни радикали. Тези групи действат като инициатори на фоторазрушаването на ПЕВП. Процесът на фоторазрушаване може да се ускори чрез използване на добавки спомагачи разлагането [1]. Като такива понастоящем се използват йони на преходни метали, които притежават способността да ускоряват фоторазграждането чрез образуване на свободни радикали, карбонилни и кетонни групи в окисления полиетилен [2–6]. Целта на настоящата работа е да се получат фотодеструктиращи се композиции на основа полиетилен висока плътност съдържащи 2,0 mmol/kg железен ацетилацетонат  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{AcAc})_3$  и с помощта на праховата рентгенова дифракция да се оцени влиянието на  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{AcAc})_3$  на процеса на фоторазрушаване, на стабилността на ПЕВП при облъчване с УВ светлина.

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

За получаване на филмите е използван ПЕВП, производство на „Лукойл Нефтохим Бургас” АД, с индекс на стопилка 0,155 g/10 min (определен при 190°C и натоварване 2,160 kg), температура на топене 130°C. Железен ацетилацетонат  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{AcAc})_3$ , с химична формула  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ , температура на топене 180–183°C, моларна маса 353.17 g/mol и плътност 5.24 g/cm<sup>3</sup> на фирмата Merck, Германия.

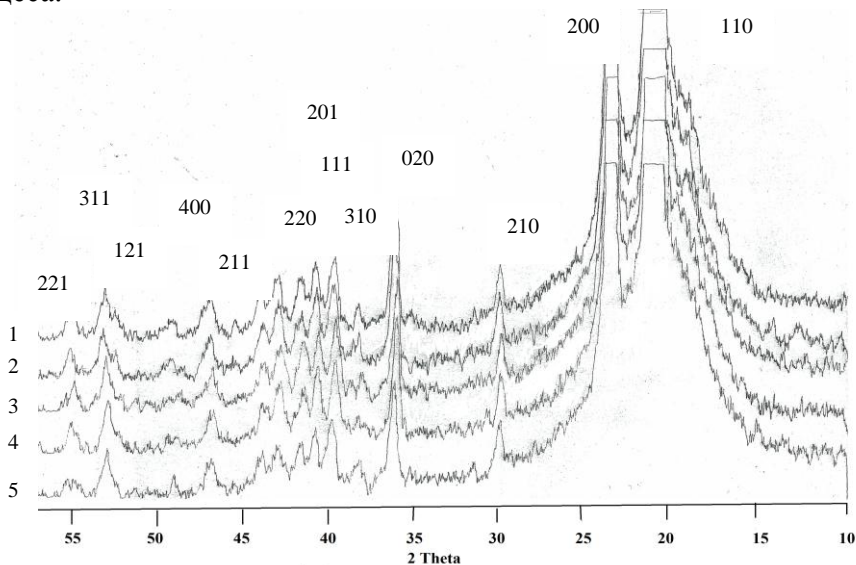
Композициите съдържащи 2,0 mmol/kg  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{AcAc})_3$  са хомогенизирани под формата на прах в лабораторен смесител тип MPW-802 (Полша) при скорост 10 s<sup>-1</sup> в продължение на 15 min. Композиционните състави са таблетирани, поради сравнително ниската си насипна маса

и пресовани. Пресоването се извършва на лабораторна преса тип РНІ (Англия) между алуминиево фолио при следните условия: дебелина на образците около 1 mm, температура 190°C, време на затопяване при 190°C – 3 min и 15 s, налягане при пресоване – 22 МПа, скорост на охлаждане – 40°C/min. Получените композиции под формата на филми с дебелина 400  $\mu\text{m}$  са облъчени с УВ светлина от 5 лампи по 8 W всяка, с дължина на вълната в интервал 185 - 254 nm в продължение на 35, 60, 90 и 150 h при стайна температура.

Структурните и деформационноякостни изследвания са проведени на: универсален рентгенов дифрактометър URD-6, "Freiberger Präzisionsmechanik", Германия (излъчване  $\text{CuK}_\alpha$  със средна дължина на вълната  $\lambda_{\text{av.}}=1,5418 \text{ \AA}$  с никелов  $\beta$ -филтър в интервала  $2\theta = 10 - 65^\circ$ ); поляризационен микроскоп "Amplival-Pol", "Karl Zeiss - Jena", Германия; динамометър тип „INSTRON”, модел 4203 (Англия) при скорост 50 mm/min. Прахово-дифрактометричните данни са коригирани по абсорбция на гама-кванти и LPG-фактор. Геометрията на интензитетно разпределение на дифрактиралото лъчение е анализирана за мултиплетност на експерименталните пикове с унифициран приложен софтуер от типа на „Origin”. След декомпозицията, на индексирани основни дифракционни отражения на ПЕ – 110 и 200 са интерпретирани и анализирани наблюдаваните изменения в ъгловите позиции, интензитета и профилните характеристики.

### ОБСЪЖДАНЕ НА РЕЗУЛТАТИТЕ

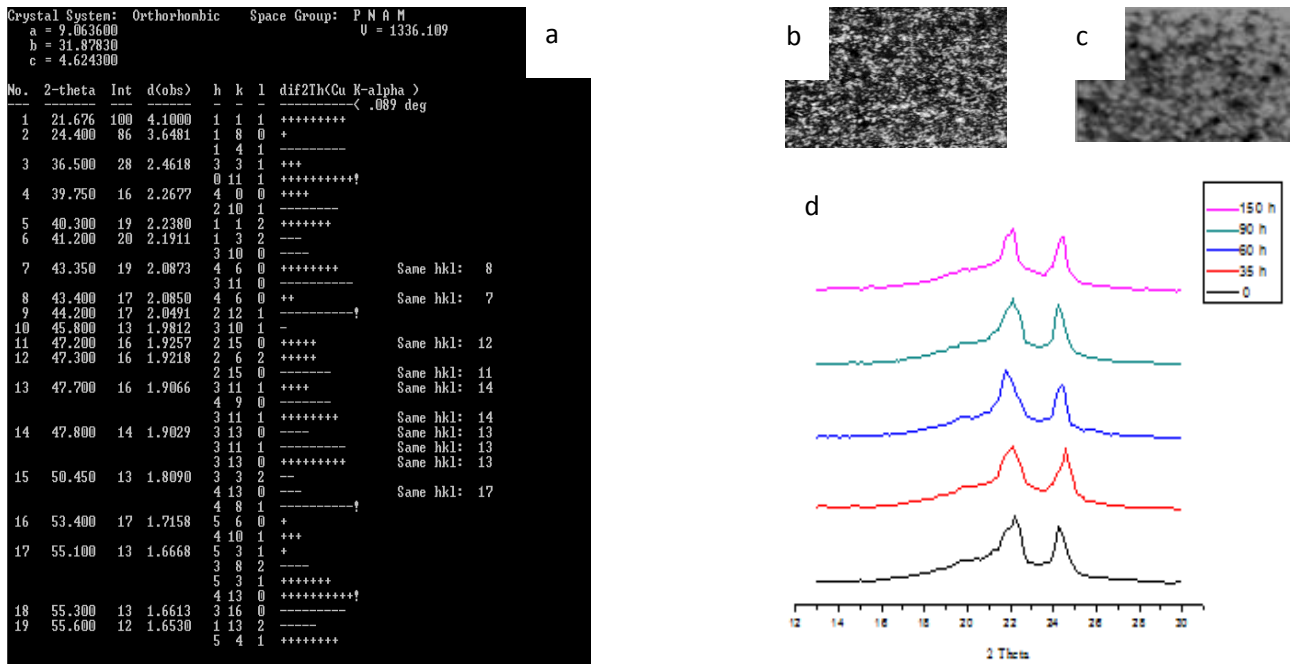
При УВ-облъчване ПЕВП усилено старее, поради засилена деструкция във времето в зависимост от мощността и експозицията на облъчване. Използването на оптимални количества от подходящи инициатори на фотодеструкция допълнително нелинейно ускоряват процеса.



Фиг. 1 Широкоъглови рентгенови прахови дифрактограми на УВ-облъчени с 0 (1), 35 (2), 60 (3), 90 (4), и 150 (5), часови експозиции фолии от ПЕВП. Индексирането на програмите е проведено с програмнен комплекс PDI [7].

При пределни дози на облъчване, отговарящи на 300-600 часови експозиции при условията на провеждания експеримент, обектите пожълтяват, стават крехки и ронливи. Точна количествена оценка на деструкцията, както и изясняване на механизма и кинетиката ѝ, могат да бъдат направени след съответни изследвания с електронен парамагнитен резонанс (ЕПР) и комплексни дифракционни, спектроскопски и термични изследвания на рекристализирани различно облъчени образци. Подобни изследвания биха показали изменението на молекулната маса (ММ) и молекулно-масовото разпределение (ММР) на полимера. За коректната интерпретация на подобни резултати, обаче, биха били необходими

предварителни сравнителни данни за изходни и облъчени, но нерекристализирани обекти. Затова са проведени и настоящите изследвания за обекти облъчени до 150 часа при инициатор  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{AA})_3$  с концентрация 2 mmol/kg.



Фиг.2. Илюстративен листинг на програма PDI-89 за индексация и рафиниране на необлъчен ПЕВП от параметри на ел. клетка, получена от прахова дифрактограма (фиг.1.1) с ПГО-13 [8] (a); Поляризационни микрофотографии на необлъчен и УВ-облъчен 150 ч. ПЕВП (b, c - съответно); Панел от рентгенови прахови дифрактограми на ПЕВП (фиг.1 интервал 13-30<sup>0</sup>2θ), (d).

На фиг. 2b и 2c са представени поляризационни микрофотографии от минимално и максимално УВ-облъчени обекти, илюстриращи изменението на интензитета на плоско поляризованата светлина, завъртана в полето на анализатора на микроскопа в зависимост от качеството и количеството на кристалната фаза. За разлика от субективните сетивни качествени оценки за пожълтяване и стриване, интензитета на светлината може да бъде количествено оценен. Изменението на интензитета, обаче, не може да бъде еднозначно оценено без наличието на подходящ модел. Такъв в момента не съществува. Съществуват само емпирични модели за количествена оценка на цвета на обектите и твърдостта им. За това тази информация не би могла да бъде използвана за създаване на обобщен модел за изследване механизма и кинетиката на структурното преустройство при изследвания вид деструкция. Поляризационните изследвания, обаче, са бърз, лесен и удобен начин за регистриране на необходимите и достатъчни за по-детайлни изследвания ефекти при облъчване. За по-точна количествена оценка на евентуалните структурни изменения в случая, са проведени деформационноякостни изследвания представени в табл. 1. Изследване на изменението на относителното удължение, модулните характеристики и якостта на опън, например, са подходящи механични характеристики за изучаване на структурните изменения при подобно облъчване защото са директно свързани с изменението на ММ и ММР на полимера.

Табл.1. Деформационноякостни характеристики на изследваните обекти.

Обект	Якост при опън, МПа					Относително удължение, %					Модул на еластичност, МПа				
	Експозиция, часове														
	0	35	60	90	150	0	35	60	90	150	0	35	60	90	150
Необлъчен ПЕВП	21,6	15,9	18,8	11,0	19,2	859	555	724	26,1	15,0	2,37	1,54	3,86	0,07	0,08
ПЕВП с 2mmol/kg Fe <sup>III</sup> (AA) <sub>3</sub>	21,6	10,9	13,3	10,5	15,8	859	103	113	43,9	19,6	2,37	0,54	0,59	0,25	0,11

Табл.2. Рентгено-дифракционна и кристалографска информация за основните дифракционни отражения 110 и 200 за обекти с различни дози на облъчване.

Композиции	Позиции, 2θ <sup>0</sup>		Интензитет, mm		Полуширини, mm		V <sub>ел. кл.</sub> , Å <sup>3</sup>	FOM*
	110	200	110	200	110	200		
ПЕВП чист необлъчен	21,67	24,78	342	306	94	20	92,00	2,03
ПЕВП + Fe <sup>III</sup> (AA) <sub>3</sub> обл. 35 h	22,13	24,61	322	301	100	40	92,05	2,97
ПЕВП + Fe <sup>III</sup> (AA) <sub>3</sub> обл. 60 h	21,78	24,37	340	273	120	30	92,55	3,62
ПЕВП + Fe <sup>III</sup> (AA) <sub>3</sub> обл. 90 h	22,09	24,21	338	304	110	21	92,87	4,11
ПЕВП + Fe <sup>III</sup> (AA) <sub>3</sub> обл. 150 h	22,09	24,45	317	276	100	31	93,19	4,73

Забележка: FOM\* - figure of merit – степен на сходство - съвпадение на изчислените резултати с експерименталните.

От приведената в таблицата информация, обаче, не се наблюдава никаква трайно установена устойчива тенденция в изменението на тези параметри за различните експозиции при композиции на база ПЕВП с 2 mmol/kg Fe<sup>III</sup>(AA)<sub>3</sub>. По-скоро резултатите показват немонотонни екстремални изменения за стойностите на всички изследвани параметри. Това може да се свърже с неравномерното фракционно разпределение на носещите механичното натоварване междукристалитни сегменти-връзки в аморфните области на полимера. При различна степен на деструкция, в следствие на облъчването, различно е фракционното преразпределение на натоварените полимерни сегменти и като следствие се наблюдава хаотичното изменение на деформационноякостното поведение при различно облъчване. Подобни изводи могат да се направят и от анализа на най-геометрично структурно-чувствителните рентгено-дифракционните данни представени на фиг. 2d и табл. 2. Наблюдава се подобна немонотонна екстремност на данните в таблицата. На пръв поглед, аномална изменчивост на такива дифракционни и кристалографски параметри като позици, интензитет и профил на основните дифракционни отражения, както и количествени и качествени изменения в елементарните кристални клетки като цяло. Подобни резултати могат само да потвърдят предположението за случайни флукуационни разрушения на пренапрегнати молекули-връзки в по-ниско плътните аморфни области, което влияе на преупаковането на останалите съседи. Не са изключени и разрушенията в кристални области с различно съвършенство. При влиянието на инициатора са възможни различни механизми на сегментално разрушение. Подобни изследвания са предмет на следващи наши работи. От феноменологична гледна точка, в случая е достатъчно регистриране и уточняване на възможността за методично индикиране на различните наблюдавани структурни изменения при облъчване. Дори самите интерпретации на резултатите са перманентна дейност,

развиваща се и със следващото разширяване на експеримента. В този смисъл, измененията в наблюдаваните дифракционни резултати (фиг. 1), не само по отношение на отражения 110 и 200, представени в табл. 2, а и в 310, 111, 201, 120, 211, 121 и други носят много ценна информация за опаковката на макромолекулните верижни сегменти (ММВС) в аморфните и преходни зони на полимера. Може да се предположи, че деструктивните процеси в тях инициират релаксационни структуриращи процеси, които предизвикват структурни изменения дори в нерекристализираните облъчени обекти.

### Изводи

1. Констатирано е забележимо изменение на редица механични, дифракционни и кристалографски параметри на УВ- облъчените с различна експозиция обекти от напълнен с 2 mmol/kg Fe<sup>III</sup>(AA)<sub>3</sub> ПЕВП. Зависимостта на измененията за всички изследвани параметри показва статистически, случаен характер между различните степени на облъчване. Това предполага връзката на лъчевата модификация на обектите с изменението на фракционния състав на проходните междукристалитни молекули-връзки в аморфните области на полимера.

2. Присъствието на инициатор на деструкция по отношение на деформационноякостните изследвания показва значително понижаване на изследваните характеристики, в следствие засилената фотоиницирана деструкция. За различните параметри и експозиции на облъчване наблюдаваните изменения достигат до 50-60%. Липсата на устойчива тенденция в рамките на анализирания експозиции до 150 часа още веднъж потвърждава статистическия характер на наблюдаваните изменения, свързан с деструктивното преразпределение на молекулите-връзки по дължина, респективно – степен на натоварване.

3. Предположено е, че забележимите изменения на ширините на гънките и разстоянията между равнините на нагъване на ММВС в преходните аморфно-кристални области на полимера, както и цялостното качествено и количествено изменение на кристалната фаза, отчитано по ъгловите девиации, изменения на интензитетните съотношения и профила на отраженията 110 и 200, са следствие на изменение на релаксационните условия в обема на полимера при реализираната фотодеструкция. Статистическият характер на модификационните изменения се отразява върху статистическия характер и на наблюдаваните изменения на изследваните параметри. Единствено представените увеличения на обемите на елементарните кристалографски клетки и степента на сходство между експерименталните резултати и теоретичните кристалографски изчисления при индексация на праховите дифрактограми забележимо растат, което може да се интерпретира като релаксационно усъвършенстване на кристалната фаза в следствие на деструкцията.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Belloy, C., Bienaime, C., Lucas, N., Navasauco, J. E., Queneudec, M., Silvestre, F., 2008, Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques., Chemosphere, 73, 429 – 442
2. Arnaud, R.; Dabin, P.; Lemaire, J.; Al-Malaika, S.; Chohan, S.; Coker, M., 1994, Photooxidation and biodegradation of commercial photodegradable polyethylenes, Polymer Degradation and Stability 46, 211-224
3. Chielini, E., Corti, A., Swift, G., 2003, Biodegradation of thermally-oxidized, fragmented low-density polyethylenes, Polymer Degradation and Stability 81, 341–351
4. Daro, A., Weiland, M.; 1995, Biodegradation of thermally oxidized polyethylene, Polymer Degradation and Stability, 48, 275–289
5. Albertsson, A., Karlsson, S., Ljungquist, O., 1988, Biodegradation of Polyethylene and the Influence of Surfactants. Polymer Degradation and Stability, 21, 237–250

6. Eyenga, II, Focke W.W., Prinsloo L.C., 2002, , Photodegradation: a solution for the shopping bag „visual pollution” problem, Macromolecular Symposia, 178,139-52

7. Macicek J., 1988, Software complex PDI (89.0) for computation and interpretation of powdery X-ray diffractograms., Sofia, Bulgarian Academy of Sciences, Institute of Applied Mineralogy

8. Visser, J., 1969, Journal of applied crystallography,2