
СОЗДАНИЕ И СВОЙСТВА ПВХ – МАТЕРИАЛОВ С ПРЕОБРАЗОВАННЫМИ ПОВЕРХНОСТНЫМИ СЛОЯМИ В ЛИГАДНЫЕ НАНОПЛЕНКИ

*А.Ю. Цивадзе, А.Я. Фридман, Н.П. Соколова, В.Е. Баулин, В.Ф. Чуваев,
И.И. Бардышев, А.М. Горбунов, М.Р. Киселев, А.А. Худяков*

Институт физической химии и электрохимии РАН им. А.Н. Фрумкина, г. Москва

Действием на поверхность поливинилхлорида (в виде пластин) растворов моноэтаноламина или глицината натрия при 85 - 90°C проведено преобразование поверхностных слоев полимера в сетчатые пленки этанола- и натрий ацетотрициклов, сопровождающееся усадкой поверхности, повышением плотности, упорядочением полимерных цепей, участвующих в сетчатых структурах и примыкающих к ним, увеличением теплоемкости и электрического сопротивления. Цикламы нанопленок связывают молекулы минеральных кислот и гидроксидов щелочных металлов, не допуская их проникновение в объем. При этом при температуре 110 – 125°C в зоне перехода пленки в материал этанольные или карбоксильные группы взаимодействуют с хлорметильными радикалами полимеров, что приводит к структурированию этой зоны. Алифатические и ароматические углеводороды, спирты и кетоны сольватируют элементы структур нанопленок, придавая поверхности способность к смачиванию. Некоторая часть молекул растворителей прочно связывается лигандными группами в соединения типа «хозяин – гость», предотвращая проникание указанных реагентов в объем пластин.

Ключевые слова: поверхность, преобразование, нанопленки, поливинилхлорид, моноэтаноламин, глицинат натрия, цикламы, кислоты, гидроксиды, растворители, стойкость, смачивание.

By action of the sodium monoethanolamine or sodium glycinate solutions on the polyvinylchloride surface (in the form of plates) at 85 - 90°C a transformation of polymer's surface layers to set-like ethanol- and sodium acetocyclames films, accompanied by the surface shrinkage, density increasing, ordering of polymer chains taking part in the net-like and adjoining structures, heat capacity and resistance increasing. The nanofilms cyclames combine mineral acids with alkaline metal hydroxides molecules, interrupting their penetration into the polymer volume. Moreover, at 110 – 125°C in the film-material transition region ethanol or carboxyl groups interact with polymer's chloromethyl radicals leading to the structurization of this region. The aliphatic and aromatic hydrocarbons, alcohols and ketones solvate nanofilm's structural elements, imparting to the surface a wetting capacity. A some part of solvent molecules combines firmly with ligand groups forming compound of "master-guest" type, preventing a penetration of these reagents into the plate volume.

Key words: Surface, transformation, nanofilm, polyvinylchloride, monoethanolamine, sodium glycinate, cyclames, acid, hydroxide, solvent, resistance, wetting .

1. Введение

Получение нанопленок с лигандными группами как элементами их молекулярной структуры, способными нековалентно связывать органические молекулы и комплексы металлов на поверхности полимерных материалов, является

перспективным направлением создания новых материалов с заданными свойствами. Перспективным путем получения таких нанопленок является преобразование поверхностных слоев полимеров в сетчатые структуры, когда полимерные цепи попарно сшиваются одним атомом лиганда, затрудняя диффузию структуранта в

объем. В [1] была показана возможность осуществления наноразмерных реакций линейных галогеналкильных полимеров, в частности поливинилхлорид (ПВХ), с лигандами, содержащими NH_2 – группу, например, моноэтаноламин или глицинат натрия. Благодаря различию в реакционной способности первичных и вторичных аминогрупп и стерическим факторам, взаимодействие $> \text{CH}-\text{CH}_2-$ NHR радикала с $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}<$ радикалом соседней цепи происходит намного быстрее, чем взаимодействие этого $\text{Cl}-\text{CH}<$ радикала с NH_2R . Расстояние между двумя цепями в ПВХ не менее 0,32 нм при $> \text{CH}-\text{CH}_2-\text{NR}-\text{CH}_2-\text{CH}<$ сшивке становится не более 0,26 нм. Продуктом сшивок будут сетчатые структуры этанолацетамидов или натрий-ацетамидов. Этанольные или натрий-ацетамиды находятся на поверхности или в полостях цикламов более глубоких слоев. При таких преобразованиях происходит уплотнение структуры поверхностных слоев и снижение их проницаемости, что приводит к прекращению процессов на определенных глубинах.

Переход пленки в материал, вероятнее всего, будет размыт. В этой зоне часть участков цепей может быть сшита, а часть не сшита. Радикалы $>\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$ или $>\text{N}-\text{CH}_2\text{CO}-\text{ONa}$ окажутся в непосредственной близости к $\text{Cl}-\text{CH}<$ радикалам. В среде концентрированных кислот и концентрированных растворов гидроксидов щелочных металлов. Если нанопленки будут обеспечивать стойкость ПВХ материалов к действию кислот и щелочей, то при определенных условиях возможны взаимодействия между указанными радикалами с образованием простых или сложных эфиров, что приведет к определенному структурированию переходной зоны.

Такие элементы структуры нанопленок, как аминокислоты и аминоспирты должны сольватироваться многими растворителями. При этом, если сами растворители не будут проходить через нанопленку, то можно ожидать смачивание поверхности этими растворителями.

Исходя из изложенного, казалось целесообразным провести преобразование поверхностных слоев пластин поливинилхлорида в нанопленки этанола- и натрий ацетамидов, изучить стойкость к действию кислот и щелочей и найти условия структурирования зоны перехода

нанопленки в объем; сольватацию нанопленок; для образцов со структурированной переходной зоной исследовать стойкость пластин к действию растворителей, и для растворителей, взаимодействие которых ограничивается сольватацией элементов пленки без проникновения в объем, оценить способность поверхности пленок к смачиванию.

2. Преобразование поверхностных слоев поливинилхлорида в нанопленки.

Для исследования были взяты образцы прозрачных пластин ПВХ с полиэфирным пластификатором, которые предварительно кипятили в воде до достижения постоянного значения плотности и размеров. Образцы помещали в 8,7 моль/л водный раствор моноэтаноламина или в 3,6 моль/л раствор глицината натрия, содержащие 0,005 моль/л NaOH при 60 – 65°C. Растворы с пластинами нагревали до 100 – 105°C, выдерживали при этой температуре, после чего были измерены плотность и размер пластин. Пластины повторно были выдержаны в растворах при 100 – 105°C, после чего снова были измерены плотность и размер пластин. Установлено, что в результате первой обработки плотность пластин увеличилась, а площадь поверхности уменьшилась. Повторная обработка не привела к изменению достигнутых значений. Это означает, что реакция прекращается самопроизвольно при первой обработке.

Для продуктов было определено содержание лигандных групп (N_L), связанных с полимером (по значению кислотной емкости), найдено количество хлорид – ионов, выделившихся в процессе реакции (N_{Cl^-}) и оценены степень сшивки $\alpha = (N_{Cl^-} - N_L) / N_L$ и средняя глубина распространения реакции (эффективная толщина пленки) $\chi = N_{Cl^-} / 62,5\rho$, где 62,5 - молекулярная масса – $\text{CH}(\text{Cl})-\text{CH}_2-$ радикала. Установлено, что в результате взаимодействия ПВХ с моноэтаноламинол плотность увеличилась на 4,4% $N_L = 2,83 \cdot 10^{-9}$ моль/см², $N_{Cl^-} = 5,44 \cdot 10^{-9}$ моль/см², $\alpha = 0,922$, $\chi = 2,47 \pm 0,03$ нм. В случае реакции с глицинатом натрия плотность увеличилась на 4,3% $N_L = 3,18 \cdot 10^{-9}$ моль/см², $N_{Cl^-} = 6,05 \cdot 10^{-9}$ моль/см², $\alpha = 0,902$, $\chi = 2,75 \pm 0,03$ нм. В реакции с моноэтаноламинол поверхностные слои ПВХ оказались сшитыми в сетчатые структуры на 92,2%, а с глицинатом натрия – на 90,2%. Сле-

довательно, продуктами взаимодействия являются преимущественно сетчатые структуры этанолацикламов и натрий ацетатоцикламов. Если принять, что толщина одного слоя соизмерима с длиной C-Cl связи, то в образовании лигандной пленки в виде сетчатой структуры с этаноламинными радикалами участвуют в среднем 17, а с аминокетатными радикалами 19 поверхностных слоев. Указанные расстояния отвечают преобразованию поверхностных слоев в нанопленки.

В ИК - спектрах отражения пластин с нанопленкой этанолацикламов, по сравнению со спектром пластины, подготовленной к реакции, изменяется поглощение в области $3700 - 3200 \text{ см}^{-1}$, обусловленное N--H-O-H валентными колебаниями и O-H валентными колебаниями спиртовых групп. Имеются изменения в области $1500 - 1000 \text{ см}^{-1}$ и увеличивается поглощение вблизи 720 см^{-1} , относящиеся к вверным колебаниям $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ радикалов. В спектре отражения поверхности пластин с нанопленкой натрий ацетатоцикламов также изменяется поглощение в области $3700 - 3200 \text{ см}^{-1}$, обусловленное N--H-O-H валентными колебаниями гидратированной аминогруппы, увеличивается интенсивность полос при $1610 - 1590$ и 1439 см^{-1} , относящихся к антисимметричным и симметричным колебаниям карбоксильной группы. В ИК - спектрах диффузного отражения, захватывающих толщины, соизмеримые длине волны, для пластин с пленками проявляются полосы C-Cl – колебания в слоях переходной зоны. Они отличаются от полос этих колебаний для исходных пластин. В частности, появляется полоса в области $654 - 651 \text{ см}^{-1}$, относящаяся к C-Cl колебаниям в кристаллических структурах, уменьшилась интенсивность поглощения ниже 636 см^{-1} и практически исчезла полоса при 702 см^{-1} , относящиеся к C-Cl колебаниям ПВХ в аморфных структурах. Это указывает на то, что в приповерхностных слоях продуктов доля аморфных структур ПВХ значительно меньше, чем кристаллических.

Исследование структуры объема пластин с нанопленками методом аннигиляции позитронов показало, что в случае преобразования поверхностных слоев в нанопленки, доля упорядоченных (кристаллических) структур возросла от 19% до 88% и 44% для этанолацикламов и натрий ацетатоцикламов, соответственно. Адек-

ватно увеличению плотности пластин возросла их удельная теплоемкость и удельное электрическое сопротивление.

3. Стойкость нанопленок к действию кислот и щелочей

Для определения стойкости пластин с нанопленками к действию кислот и щелочей указанные пластины выдерживали в 96% серной кислоте, 85% фосфорной кислоте, 40 % растворе гидроксида натрия или 46 % растворе гидроксида калия в течение 2 часов при 25° , 50° , 75° , 100° или 125° . После промывки и сушки определяли изменение массы и анализировали поверхностные слои и объем пластин на анионы кислот и ионов щелочных металлов с помощью соответствующих индикаторов. Во всех случаях изменение массы составляло меньше 0,01%, сульфат – ион, фосфат – ион, ионы натрия или калия открывались на поверхности и отсутствовали в объеме. Параллельно проводили аналогичную обработку и анализ пластин, у которых перед действием кислот или щелочей механически был удален слой толщиной 30 – 40 нм. В этом случае при 50°C и выше при выдержке в кислотах масса пластин увеличивалась до 25 – 30 %, и анионы обнаруживаются как на поверхности, так и в объеме на глубине до 2 – 3 мм. Действие щелочи привело к деструкции поверхности и к разбуханию пластин. Таким образом, преобразование поверхностных слоев пластин ПВХ придало стойкость материалам к действию концентрированной серной и фосфорной кислот и концентрированных растворов гидроксидов натрия и калия в широком диапазоне температур. Молекулы кислот и щелочей связываются в пленке, но не проникают в объем материала. Мольное содержание кислоты или щелочи в нанопленке находили путем рН - метрического титрования пластин. Данные определения приведены в табл. 1.

Отношение мольного содержания атомов азота этаноламиновых или аминокислотных групп и мольного содержания серной кислоты равно 1:1, а фосфорной кислоты равно 2:1, которые отвечают составу типа аммоний гидросульфат и диаммоний гидрофосфат. В ИК – спектре поверхности пластин, обработанных серной кислотой, имеются полосы при 1026 см^{-1} и $927 - 900 \text{ см}^{-1}$, относящиеся к колебаниям ио-

Таблица 1. Мольное содержание кислоты или щелочи в нанопленке

Вид пленки	Мольное содержание, моль/см ²			
	H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄	NaOH	KOH
Этанолоцикламы	2,9*10 ⁻⁹	5,75*10 ⁻⁹	7,05*10 ⁻¹⁰	6,97*10 ⁻¹⁰
Натрий ацетоцикламы	3,22*10 ⁻⁹	6,4*10 ⁻⁹	8,03*10 ⁻¹⁰	7,97*10 ⁻¹⁰

на HSO₄⁻; и в области 3476 см⁻¹, характерные для колебаний водородных связей типа SO⁻ -- H⁺-N, а также наблюдается широкое поглощение в диапазоне 2500 – 1800 см⁻¹, характерное для солевых структур. Отношение мольного содержания атомов азота лигандных групп и мольного содержания гидроксидов щелочных металлов находится около значения 4:1. В спектре поверхности пластин с нанопленкой с этаноламиновыми группами после действия гидроксида натрия резко увеличивается поглощение в области 3472 см⁻¹, характерной для связанных OH – групп. В продукте на один ион щелочного металла приходится четыре донорных атома азота цикламов, а этот ион связан с гидроксил-ионом, адекватно образованию комплексов гидроксидов щелочных металлов с краун-эфиром.

4. Структурирование зоны перехода нанопленки в объем материала

Взаимодействие между этанольными или ацетатными группами и Cl-CH< радикалами в зоне перехода нанопленки в материал было проведено путем нагревания и выдержки пластины с пленкой в концентрированной серной кислоте или гидроксиде натрия при температуре выше 100⁰. Процесс контролировали по изменению плотности пластин и интенсивности полос C-Cl – колебаний при 691, 639 и 616 см⁻¹. После выдержки пластин с нанопленкой этанолацикламов в серной кислоте или концентрированном растворе гидроксида натрия при 110 - 125⁰C плотность пластин увеличилась от 1,3774 до 1,3783- 1,3785 г/см³, а пластин с нанопленкой ацетоцикламов после выдержки в серной кислоте при 110 - 125⁰ - от 1,3746 до 1,3756 г/см³. В спектрах поверхности пластин с пленками, обработанных серной или фосфорной кислотой, исчезает полоса при 613 см⁻¹, и значительно уменьшается интенсивность полос при 696 и 640 см⁻¹ и изменяется соотношение их интенсивностей. В спектре поверхности пластины с нанопленкой этанолацикламов действие гидро-

ксида натрия приводит к исчезновению всех полос C-Cl колебаний. Уменьшение содержания Cl-CH< радикалов данного в переходной зоне может быть следствием только реакций образования соответствующих эфирных групп. В результате этого в переходной зоне происходит сшивание сетчатых структур цикламов, сопровождающееся соответствующими усадкой нанопленки и уплотнением ПВХ структур в объеме материала.

5. Стойкость нанопленок к действию растворителей и их сольватация

Для исследований были выбраны растворители, в которых исходные пластины растворяются или набухают: хлористый метилен, четыреххлористый углерод, бензиловый спирт, диоксан, тетрагидрофуран, бензальдегид и диметилформамид, а в качестве вторых - гептан, бензол, толуол, этиловый спирт, ацетон. Пластины с нанопленками выдерживали в растворителе в течение 24 часов и те, что не имели признаков деструкции или заметных изменений формы, сушили в потоке воздуха при комнатной температуре и измеряли их размер и плотность. Во всех случаях, кроме хлористого метилена, четыреххлористого углерода, тетрагидрофурана и диметилформамида, размер и масса пластин с нанопленкой после выдержки не изменились.

Пластины, выдержанные в гексане, толуоле, ацетоне или бензальдегиде обдували воздухом, нагретым на 10 - 15⁰C выше температуры кипения соответствующего растворителя, чтобы удалить молекулы, которые недостаточно прочно связаны в пленке. В ИК спектре диффузного отражения пластин, обработанных толуолом, ацетоном или бензальдегидом, изменяется структура ряда полос, вследствие дополнительного поглощения, характерного для колебаний карбонильных групп в насыщенных кетонах (ацетон), ароматических альдегидах (бензальдегид) а также для колебаний ароматического кольца (бензальдегид, толуол). В спектре по-

Таблица 2. Эффективная толщина слоя жидкости, удерживаемой на поверхности при стекании

Растворитель	Н, мк	
	Нанопленки этаноциклямов	Нанопленки карбоксициклямов
Ацетон	680	890
Этиловый спирт	948	1360
Гептан	95	24
Бензол	340	210
Толуол	390	240
Бензиловый спирт	1870	1350
Диоксан	930	1150
Бензальдегид	920	1308

верхности нанопленки этаноциклямов после контакта с гептаном имеются смещения в области ножничных и веерных колебаний метиленовых групп, в частности от 1449 см^{-1} до 1459 см^{-1} и от 1364 см^{-1} до 1388 см^{-1} . Это указывает на то, что молекулы растворителей связаны с лигандными группами в комплексы типа «хозяин – гость».

Для растворителей, которые не проникают в объем материала, была определена способность поверхности пластин к смачиванию (по эффективной толщине слоя жидкости, удерживаемой на поверхности при стекании). Данные приведены в табл. 2.

Нанопленки имеют сродство к полярным молекулам, причем нанопленки карбоксициклямов удерживают более толстые слои жидкости, чем нанопленки этаноциклямов. Сродство нанопленок к ароматическим углеводородам меньше, чем к полярным, причем нанопленки карбоксициклямов удерживают менее толстые слои жидкости, чем нанопленки этаноциклямов. Сродство нанопленки этаноциклямов к

алифатическим углеводородам, в частности, к гептану, меньше, чем к ароматическим.

6. Заключение

Преобразование поверхностных слоев ПВХ пластин в сетчатые нанопленки N- замещенных циклямов и структурирование зоны перехода пленки в материал придает стойкость материалам к действию концентрированных кислот и щелочей, а также многих органических растворителей. Процесс сопровождается увеличением упорядоченности структур, плотности упаковки полимерных цепей и увеличением теплоемкости и электрического сопротивления. Нанопленки связывают молекулы кислот и гидроксидов щелочных металлов, их элементы сольватируются многими растворителями, придавая способность поверхности к смачиванию.

Литература

1. Фридман А.Я., Цивадзе А.Ю., Соколова Н.П., Бардышев И.И., Горбунов А.М., Гагина И.А., Чернядьев А.Ю.// *Материаловедение*, 2005, №3, С.15.