

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ХИМИЧЕСКИ ПРИВИТЫХ К ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИЭТИЛЕНА ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ ТИТАН-ФОСФОРОКСИДНЫХ НАНОСТРУКТУР НА СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИИ

© А. С. Кочеткова, В. А. Семенова, Е. А. Соснов, А. А. Малыгин

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26
E-mail: annywka_08@list.ru

Поступила в Редакцию 18 мая 2020 г.
После доработки 26 июня 2020 г.
Принята к публикации 30 июня 2020 г.

На поверхности пленок полиэтилена высокого давления (ПЭВД) по технологии молекулярного наслаивания путем обработки в различной заданной последовательности парами $TiCl_4$, $POCl_3$ и H_2O синтезированы наноструктуры с разным взаимным расположением фосфор- и титаноксидных групп. На основании данных атомно-силовой микроскопии, дифференциального термического анализа, а также оценки энергетических характеристик поверхности по величине краевого угла смачивания показано, что последовательность формирования элементоксидных структур оказывает существенное влияние как на химический состав поверхностных наноструктур, так и на морфологию поверхности и термоокислительную стойкость полиэтилена. В зависимости от последовательности введения добавок изменяется их концентрация и соотношение в привитых на ноструктурах, повышается на 30–50% поверхностная энергия, а доли полярной и дисперсионной составляющих в ее составе в значительной степени зависят от влагосодержания окружающей среды. Установлено, что химическое модифицирование элементоксидными группировками приводит к сглаживанию поверхности матрицы, а при синтезе двухкомпонентных наноструктур наблюдается локальная деструкция полимера. Присутствие модификаторов приводит к повышению термоокислительной стойкости композиции в зависимости от ее строения и состава по сравнению с исходным ПЭВД на 50–110°. При этом титан является наиболее активным ингибитором окисления полимера.

Ключевые слова: молекулярное наслаивание; многокомпонентные оксидные наноструктуры; полиэтилен высокого давления; поверхность; морфология; поверхностная энергия; термоокисление
DOI: 10.31857/S0044461820080113

На химические превращения и свойства твердых материалов, к которым можно отнести и различные виды полимеров, существенно влияют не только внешние воздействия (термические, физико-химические, электромагнитные и др.), но и структурно-химические характеристики поверхности [1, 2]. Изменяя состав и строение поверхности твердофазной матрицы, можно в широких пределах регулировать различные свойства материала на ее основе.

Одним из широко используемых в промышленности полимеров является полиэтилен, обладающий комплексом полезных характеристик: химическая стойкость, высокие диэлектрические характеристики, упругие свойства и др. [1, 3]. В то же время этот

материал имеет ряд недостатков, часто присущих полиолефинам и другим полимерам: низкая термоокислительная стойкость, плохая смачиваемость водными растворами красителей или иных полярных веществ, слабая адгезия к наносимым покрытиям и т. д. [1, 4]. Возможность изменения функциональных свойств полиэтилена связана с развитием методов модификации поверхности, которые бы не ухудшали полезные характеристики исходного материала [1, 5].

Одним из перспективных путей решения задач создания полимерных материалов с новыми или улучшенными характеристиками является химическое конструирование их поверхности с использованием принципов метода молекулярного наслаивания [6–8].

Ранее было показано, что формирование на поверхности, например, пленки поливинилхлорида, полиэтилена и других фосфор-, титан-, ванадийоксидных или кремнийорганических структур способно изменить такие характеристики полимера, как поверхностная энергия, паропроницаемость, горючесть, улучшить функциональные свойства (например, электретные и др.) [9, 10]. Следует отметить, что метод молекулярного наслаивания позволяет осуществлять химическую сборку на поверхности твердофазных матриц не только однокомпонентных структур, но и сложных наноконпозиций, различающихся строением, составом и соотношением компонентов в них. В таких продуктах проявляется эффект многокомпонентной системы [6, 7], позволяющий в нужном направлении тонко регулировать свойства материалов.

Цель работы — синтез на поверхности пленок полиэтилена титан-фосфороксидных структур, различающихся расположением в их составе атомов фосфора и титана, и изучение их влияния на свойства полученных продуктов.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были использованы пленочные образцы полиэтилена высокого давления (ПЭВД) толщиной 50 мкм марки ET 311151 (Goodfellow, Великобритания), предварительно очищенные от органических загрязнений последовательной отмывкой в этиловом спирте и дистиллированной воде. Синтез элементоксидных наноструктур на поверхности ПЭВД осуществляли на установке проточного типа в токе осушенного до точки росы -40°C газа-носителя (воздух) при температуре 60°C путем проведения одного (при формировании титан- или фосфороксидных групп) или двух (в случае формирования двухкомпонентных наноструктур) циклов молекулярного наслаивания. Каждый цикл обработки включает стадии дегидратации матрицы (исходной пленки ПЭВД) в потоке газа-носителя, хемосорбции соответствующего низкомолекулярного реагента (TiCl_4 или POCl_3), удаления из реакционной камеры избытка реагента и газообразных продуктов реакции, парофазного гидролиза элементхлоридных групп с последующей осушкой образца в потоке газа-носителя (образцы ПЭ-Тi и ПЭ-Р соответственно). Двухкомпонентные поверхностные структуры (ПЭ-Тi-Р или ПЭ-Р-Тi) получали в ходе второго цикла молекулярного наслаивания.

Элементный состав приповерхностного слоя образцов ПЭВД определяли методом рентгеновского микроспектрального химического анализа на растро-

вом электронном микроскопе Supra 55VP-25-78 (Carl Zeiss, Германия), оснащенном микроанализатором INCA WAVE (Oxford Instruments, Великобритания). Площадь анализируемого участка 20 мкм².

Морфологию поверхности полимерных пленок изучали с использованием сканирующего зондового микроскопа Solver P47 Pro методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на воздухе в полуконтактном режиме. Сканирование проводили с использованием кремниевых кантилеверов марки NSG01 в двух вариантах: отображения топографии поверхности и отображения фазового контраста, позволяющего из анализа изменений фазового сдвига амплитудно-частотной характеристики кантилевера выявить различия в адгезионном взаимодействии зонда микроскопа с участками поверхности образца.

Термоокислительную устойчивость образцов исследовали методом дифференциального термического анализа (ДТА) на дериватографе Q-1500D фирмы MOM (Венгрия) в интервале температур $20\text{--}600^{\circ}\text{C}$ при скорости нагрева $5\text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}$ в воздушной среде.

Поверхностную энергию исходного полиэтилена и синтезированных композиций оценивали по величинам измеренных на приборе DSA-14 (KRUSS) краевых углов смачивания поверхности с использованием двух тестовых жидкостей (дистиллированная вода и глицерин).

Обсуждение результатов

Анализ химического состава модифицированных полимеров показал, что количество прививаемого в ходе первого цикла молекулярного наслаивания фосфора(V) существенно (более чем на порядок) превышает количество титана, хемосорбируемого в тех же условиях (табл. 1). Следует отметить, что, как было показано ранее, при обработке ПЭВД такими реагентами, как PCl_3 или VOCl_3 , концентрация хемосорбируемого на поверхности полимера модификатора сопоставима по величине с обнаруженным количеством фосфора(V) [0.11 и $0.19\text{ ммоль}\cdot\text{г}^{-1}$ фосфора(III) и ванадия(V) соответственно [9]]. Незначительные различия состава прививаемых структур, содержащих фосфор(III), (V) и ванадий(V), могут быть обусловлены рядом факторов (предысторией полимерной матрицы, толщиной пленки ПЭВД, морфологией и проницаемостью поверхностного слоя, а также различием химической активности используемых реагентов).

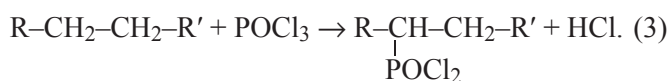
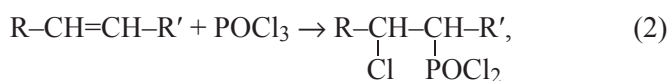
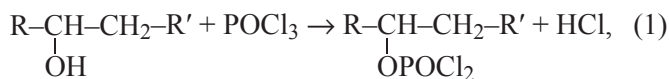
Основными химическими дефектами структуры полиэтилена (если исключить третичные атомы угле-

Таблица 1
Химический состав модифицирующего слоя на поверхности образцов полиэтилена

Образец	Порядок обработки модификаторами	Содержание элемента-модификатора, ммоль·г ⁻¹	
		Ti	P
ПЭ-Р	POCl ₃ /H ₂ O	—	0.27
ПЭ-Ti	TiCl ₄ /H ₂ O	0.01	—
ПЭ-Р-Ti	POCl ₃ /H ₂ O/TiCl ₄ /H ₂ O	0.14	0.18
ПЭ-Ti-Р	TiCl ₄ /H ₂ O/POCl ₃ /H ₂ O	0.02	0.01

рода — следствие разветвленности макромолекул) являются кислородсодержащие группировки: спиртовые или карбонильные группы (последние могут переходить в спиртовые в результате кето-енольной перегруппировки), количество которых может достигать 0.1 группы/1000 атомов углерода [4], и остающиеся в составе полимера —C=C— связи различного типа: винилиденовые (RR'C=CH₂), винильные (RCH=CH₂) и виниленовые (RCH=CHR'), количество которых может достигать 0.5 группы/1000 атомов углерода [4]. Количество хемосорбируемого на поверхности ПЭВД титана (~0.2 атома/1000 атомов углерода), если учитывать недоступность для реагента части химических дефектов, расположенных в глубине пленки ПЭВД, сопоставимо с количеством реакционноспособных группировок на поверхности полиэтилена.

Между тем галогениды фосфора не только способны участвовать в реакциях с кислородсодержащими группами [уравнение (1)] и реакциях присоединения к двойным —C=C— связям [уравнение (2)], но и могут вступать в обменные реакции с полимерной цепью [9], которые можно представить уравнением (3):



В процессе парофазного гидролиза продуктов реакций (1)–(3) происходит замещение хлор-групп на OH-группы, которые способны вступать в химическое взаимодействие с парами TiCl₄, в результате чего на поверхности полиэтилена формируются двухкомпонентные структуры.

Сопоставляя количество титана и фосфора, хемосорбированных в ходе обработки другим летучим галогенидом (табл. 1), можно полагать, что присоединение второй элементоксидной группировки осуществляется именно по OH-группам, связанным с уже привитыми центрами после первого цикла молекулярного наслаивания. При этом количество фосфора в образце ПЭ-Ti-Р позволяет предположить, что привитые ранее титаноксидные структуры, по-видимому, блокируют протекание реакций (1)–(3) либо существенно снижают активность центров в исходном полимере по отношению к молекулам оксохлорида фосфора.

С применением АСМ были исследованы трансформации на поверхности модифицированных материалов, различающихся концентрацией и строением поверхностных наноструктур (рис. 1). Сопоставляя морфологию исходной и модифицированных пленок ПЭВД, можно отметить снижение контрастности изображения поверхности: если на исходном полиэтилене проявляются отдельные сплавленные между собой гранулы с четкими границами контакта между ними (рис. 1, I), то после газофазного модифицирования поверхность полимера сглажена, границы между отдельными структурными элементами матрицы не выражены (рис. 1, II и III).

Обработка полиэтилена летучими хлоридами или оксохлоридами, не обладающими окислительными свойствами, несмотря на выделение HCl в процессе их взаимодействия с полимером, не приводит к травлению материала матрицы [7, 9]. Как отмечено в работе [7], синтез на поверхности титаноксидных структур приводит к «залечиванию» химических дефектов в поверхностном слое матрицы. А фосфороксидные группировки, обладающие высокой гидрофильностью, активно сорбируют воду из окружающей среды, создавая вокруг себя гидратную оболочку [9].

Результаты АСМ-исследований поверхности ПЭВД с двухкомпонентными привитыми структурами позволили выявить ряд особенностей.

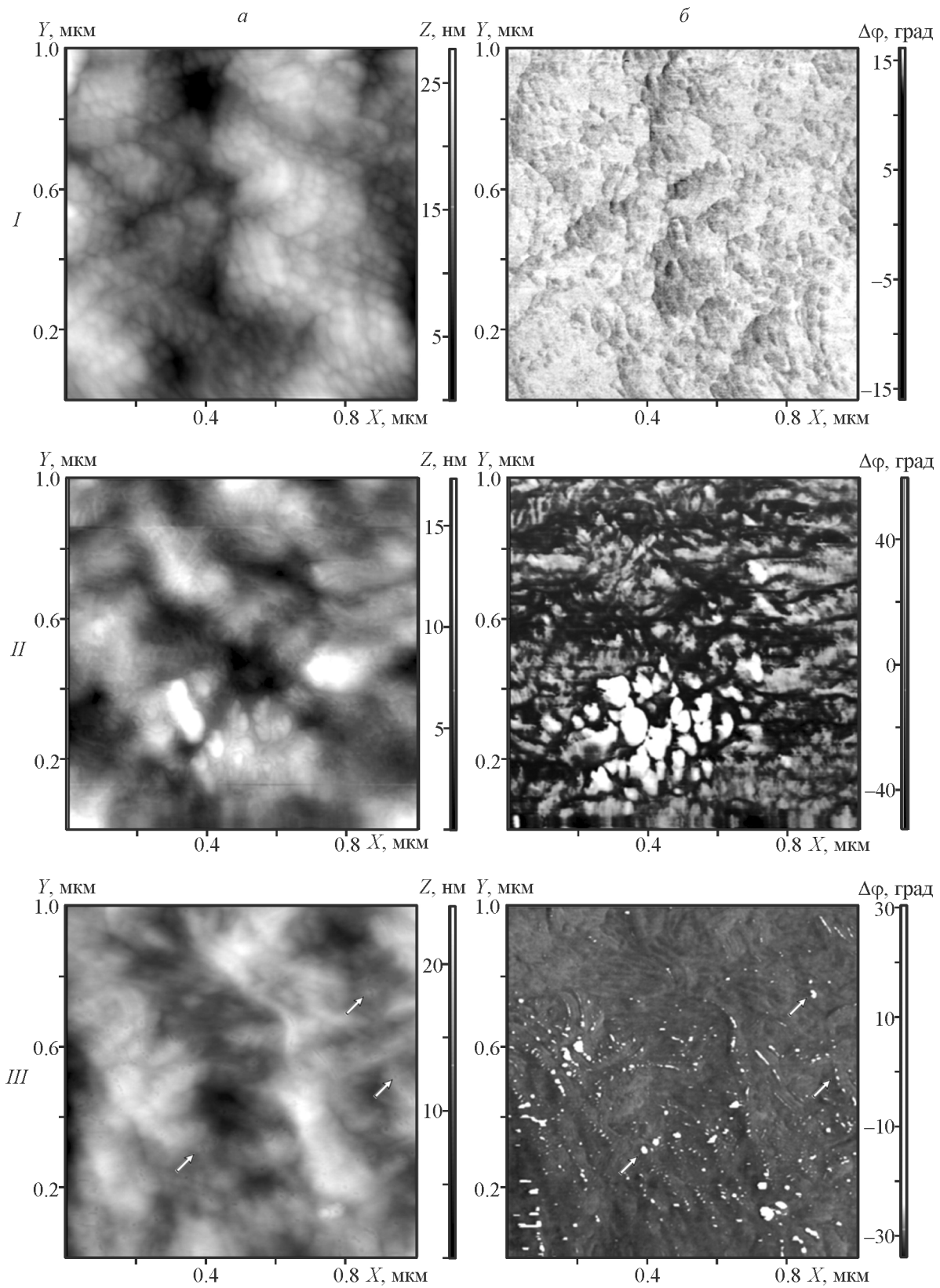


Рис. 1. Изображения топографии (а) и фазового контраста (б) поверхности исходного полиэтилена (I), образцов ПЭ-Р-Тi (II) и ПЭ-Тi-Р (III), полученные методом атомно-силовой микроскопии.

Стрелками указаны примеры областей деструкции поверхности полиэтилена.

В ПЭ-Ті-Р композициях наблюдается перенос материала при механическом воздействии кантилевера АСМ (рис. 1, III), что свидетельствует о снижении прочностных характеристик приповерхностной области полимера. При этом деструкция поверхности матрицы протекает локально на участках нанометровых размеров, что отчетливо проявляется в виде артефактов на АСМ-изображениях фазового контраста (рис. 1, III, б). Несмотря на стойкость полиэтилена к растворам соляной кислоты (при его эксплуатации в агрессивных средах), в результате ее воздействия на ПЭВД наблюдается изменение как массы, так и механических характеристик полимера [11]. Это свидетельствует о том, что материал не является химически инертным к таким воздействиям. В рассматриваемых модифицированных продуктах, по-видимому, вследствие присоединения к поверхности элементоксидной электроноакцепторной группировки происходит перераспределение электронной плотности в полимерной цепи вблизи дефекта, являющегося центром хемосорбции. В дальнейшем в ходе гидролиза элементхлоридных групп в процессе синтеза двухкомпонентных поверхностных структур воздействие выделяющегося HCl может способствовать деструкции ПЭВД.

Следует отметить одно принципиальное различие в морфологии поверхности образцов ПЭ-Ті-Р и ПЭ-Р-Ті — в случае первичной обработки поверхности полимера парами $POCl_3$ формирующиеся фосфороксидные группы, обладая высокой гидрофильностью, сорбируют воду из окружающей среды, образуя гидратированные структуры диаметром 20–45 нм. Химическая прививка к ПЭ-Р титаносодержащих групп принципиального изменения в свойства фосфороксидных структур не вносит [наблюдаются аналогичные островки диаметром 50–80 нм с иными адгезионными характеристиками (рис. 1, II, б)]. В продуктах синтеза фосфороксидных групп на ПЭ-Ті образцах активного образования гидратных оболочек в области формирования двухкомпонентных структур не происходит. По-видимому, в системе ПЭ-Ті-Р происходит перераспределение электронной плотности, приводящее к снижению акцепторных свойств фосфора.

Учитывая высокую гидрофильность фосфороксидных групп, с целью оценки влияния окружающей среды на энергетические характеристики поверхности модифицированных пленок ПЭВД с привитыми функциональными группами образцы после синтеза элементоксидных наноструктур выдерживали в течение 30 сут при $25 \pm 2^\circ C$ в средах с низким ($0.02 \text{ мг} \cdot \text{м}^3$ в эксикаторе с P_2O_5) и высоким ($16 \text{ г} \cdot \text{м}^3$ — воздушная

среда с относительной влажностью 70%) влагосодержанием (χ). Результаты измерения краевых углов смачивания поверхности двумя тестовыми жидкостями были обработаны методом Кабли–Дана–Фоукса [12, 13]. Определена полная поверхностная энергия (γ_s) модифицированных полимеров, ее полярная (γ_s^p) и дисперсионная (γ_s^d) компоненты:

$$\begin{cases} \gamma_{11} = \frac{(1 + \cos\theta_{11})}{2} = \sqrt{\gamma_{11}^d \gamma_s^d} + \sqrt{\gamma_{11}^p \gamma_s^p}, \\ \gamma_{12} = \frac{(1 + \cos\theta_{12})}{2} = \sqrt{\gamma_{12}^d \gamma_s^d} + \sqrt{\gamma_{12}^p \gamma_s^p}, \end{cases} \quad (4)$$

где θ_{1i} — краевые углы смачивания поверхности тестовыми жидкостями; γ_{1i} , γ_{1i}^d , γ_{1i}^p — поверхностная энергия, ее дисперсионная и полярная компоненты для тестовых жидкостей соответственно.

Модифицирование пленок ПЭВД приводит к повышению в 1.3–1.5 раза их поверхностной энергии независимо от последовательности расположения элементов-модификаторов в составе формируемых функциональных групп и влажности окружающей среды (рис. 2). Образцы полиэтилена с фосфор-титаноксидными и титан-фосфороксидными структурами имеют близкие значения поверхностной энергии, по-видимому, вследствие разнонаправленного влияния используемых элементоксидных групп: фосфороксидные группы повышают значение γ_s , титаноксидные — снижают [14].

Более сложные изменения наблюдаются при оценке соотношения полярной и дисперсионной компонент поверхностной энергии материалов с двухкомпонентными поверхностными группировками. В отсутствие сорбированной из окружающей среды воды (рис. 2, а) в системе ПЭ-Ті-Р, где последние привитые функциональные группы содержат фосфор — элемент с высокой электроотрицательностью, активно взаимодействующий с электронодонорными сорбатами, полярная компонента поверхностной энергии (γ_s^p) снижается, в то время как появление на конце функциональных группировок титана резко повышает долю полярной компоненты в поверхностной энергии модифицированного полимера. По-видимому, в цепочке $-C-O-Ti-O-P-OH$ атом фосфора, будучи более электроотрицательным, чем атом титана, посредством $p_\pi-d_\pi$ -сопряжения неподеленных пар кислорода из $-Ti-O-P-$ цепочки с вакантными $3d$ -орбиталями фосфора смещает электронную плотность от атома титана, частично компенсируя положительный заряд [15]. Аналогичное смещение электронной плотности в цепочке $-C-O-P-O-Ti-OH$ создает не только дополнительный положительный

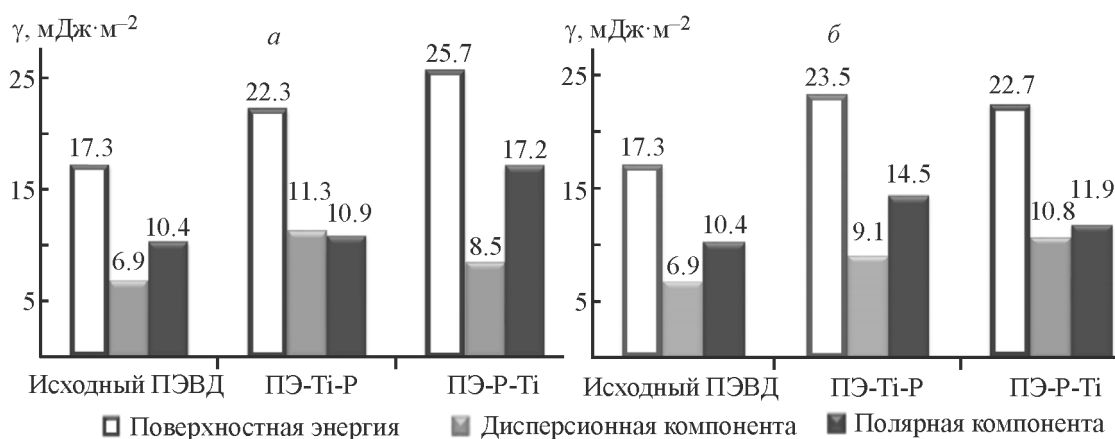


Рис. 2. Значения поверхностной энергии и распределение ее составляющих исходной и модифицированных пленок полиэтилена.

Условия хранения: а — эксикатор с поглотителем влаги Р₂О₅, б — воздушная среда с относительной влажностью 70%.

заряд на атоме Ti и тем повышает активность титана во взаимодействии с полярными адсорбатами, но и за счет контакта атома фосфора с полимерной цепью (выступающей в качестве электронодонорного алкоксильного заместителя) вызывает снижение донорных свойств фосфора [15].

В случае выдержки модифицированных полимеров во влажной среде соотношения полярных и дисперсионных компонент поверхностной энергии изменяются на прямо противоположные (рис. 2, б). Фосфороксидные компоненты привитых функциональных групп образуют гидратные оболочки вокруг атома-модификатора (рис. 1, II). При этом молекулы воды, способные образовывать как координационные структуры с атомом фосфора, так и ассоциаты на основе водородных связей, обладающие электронодонорными свойствами, приводят к смещению электронной плотности от атомов кислорода в молекуле Н₂О к атому Р. Вследствие появления нового электронодонорного источника смещение электронной плотности от атома титана к атому фосфора ослабевает, и свойства двухкомпонентных группировок определяются уже свойствами наиболее удаленного от полимера элемента-модификатора в составе функциональных групп.

Необходимо отметить, что влажность среды содержания модифицированных полимерных пленок также сказывается, хотя и незначительно, на изменении их полной поверхностной энергии. Так, в случае содержания в условиях $\chi = 0.02 \text{ мг} \cdot \text{м}^{-3}$ (рис. 2, а) большее значение поверхностной энергии соответствует образцу ПЭ-Р-Тi. При этом вклад полярной компоненты в 2 раза превышает вклад дисперсионной составляющей, тогда как в случае системы ПЭ-Тi-Р вклад обеих

компонент в значение полной поверхностной энергии примерно одинаков.

Содержание модифицированных пленок в атмосфере влажного воздуха ($\chi = 16 \text{ г} \cdot \text{м}^{-3}$) приводит к перераспределению вклада каждой из компонент полной энергии — в системе ПЭ-Тi-Р повышается значение полярной составляющей относительно дисперсионной, тогда как в системе ПЭ-Р-Тi происходит выравнивание значений обеих составляющих поверхностной энергии (рис. 2, б).

Порядок взаимного расположения атомов фосфора и титана в привитых функциональных группах влияет и на объемные свойства пленки ПЭВД, в частности на термоокислительную стабильность материала.

В низкотемпературной области (20–240°C) протекающие в ПЭВД процессы практически не зависят от наличия привитых функциональных группировок (рис. 3): на всех кривых ДТА присутствует эндотермический пик с максимумом в области 93–97°C (соответствует плавлению кристаллической фазы полиэтилена [4]), а в области 210–218°C происходит экзотермический процесс, обусловленный протеканием низкотемпературного окисления полиэтилена без выделения газообразных продуктов.

Дальнейшее повышение температуры приводит к появлению на кривой ДТА исходного полиэтилена (рис. 3, кривая 1) экзотермических (385 и 465°C) и эндотермического (435°C) эффектов, вызванных протеканием глубоких процессов разложения полимерной цепи ПЭВД и выделением широкого спектра органических предельных и непредельных летучих мономеров [16]. Появление в составе полимера двухкомпонентных функциональных группировок (рис. 3, кривые 4, 5) приводит к сдвигу максимумов терми-

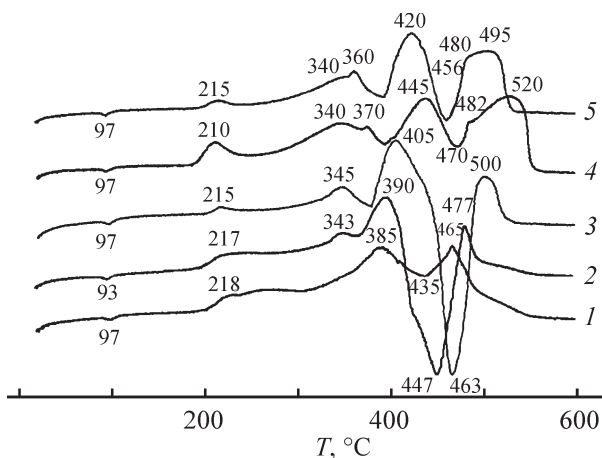


Рис. 3. Кривые дифференциального термического анализа исходного полиэтилена (1) и образцов ПЭ-Р (2), ПЭ-Тi (3), ПЭ-Р-Тi (4), ПЭ-Тi-Р (5).

ческих эффектов разложения полиэтилена на 35–60° в область более высоких температур. В результате этого часть слабых экзотермических эффектов в области 340–370°C, проявляющихся в процессе термоокисления ПЭВД в виде низкотемпературного плеча экзотермического пика при 385°C, обособляются на кривой дифференциального термического анализа.

Следует отметить, что на величину термических эффектов влияет присутствие не только двух-, но и однокомпонентных (фосфор- или титансодержащих) функциональных группировок. Однако влияние последних на сдвиг максимумов эффектов, сопровождающих окисление полиэтилена, менее выражено (смещение максимумов эффектов составляет 5–20°), при этом в случае прививки однокомпонентных функциональных групп существенно усиливается эндотермический эффект в области 430–470°C (рис. 3, кривые 2, 3).

Гравиметрические измерения (рис. 4) позволяют выделить три стадии термоокислительной деструк-

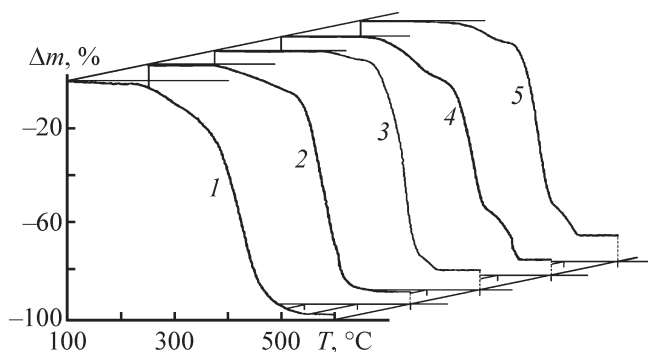


Рис. 4. Кривые потери массы исходного полиэтилена (1) и образцов ПЭ-Р (2), ПЭ-Тi (3), ПЭ-Р-Тi (4), ПЭ-Тi-Р (5).

ции, протекающие с различной скоростью (табл. 2) и отчетливо проявляющиеся в случае полиэтилена, модифицированного двухкомпонентными элемент-оксидными наноструктурами (рис. 4, кривые 4, 5).

Начальная стадия термоокислительного разложения материала, сопровождающаяся удалением низкомолекулярной фракции полимера и разрывом слабых связей, инициирующим распад углерод-углеродных фрагментов полимерной цепи с образованием свободных радикалов [9, 16], в случае исходного полиэтилена протекает в интервале температур 230–300°C (рис. 4, кривая 1). Прививка элемент-оксидных структур сдвигает температуру начала разложения в область более высоких температур на 20–90°. При этом температура начала процесса и скорость потери массы существенно зависят от первого компонента функциональной группы, непосредственно взаимодействовавшего с полиэтиленом: фосфор вызывает только повышение температуры начала деструкции ПЭВД (рис. 4, кривые 2, 4), тогда как присутствие титана, несмотря на незначительное количество привитых структур, не только повышает температуру начала деструкционных процессов, но и в 2–3 раза снижает потерю массы полиэтилена на первой стадии термоокисления (рис. 4, кривые 3, 5). Следует также отметить, что область низкотемпературного окисления ПЭВД, модифицированного двухкомпонентными группами (ПЭ-Р-Тi и ПЭ-Тi-Р), наблюдается в интервале температур 290–400°C, что почти на 100° выше, чем у исходного полимера (рис. 4).

При дальнейшем нагревании ПЭВД окислительный процесс усложняется, приобретая многоступенчатый характер, что, по-видимому, связано с активным протеканием процессов глубокого разложения основной цепи полимера и выделением широкого спектра органических предельных и непредельных летучих мономеров [9, 16], которому сопутствует быстрая потеря массы образцов (рис. 4). Наличие элемент-оксидных наноструктур, связанных с химическими дефектами структуры полиэтилена (являющимися центрами инициации термодеструкционных процессов), приводит к повышению на 50–110 и 16–44° температур 10- и 50%-ной потери массы образцов (табл. 2) и к сдвигу максимумов тепловых эффектов, проявляющихся в ходе II и III стадий деструкции, в высокотемпературную область (рис. 3). При этом химический состав и порядок расположения атомов фосфора и титана в оксидных структурах во многом определяют термоокислительную устойчивость материала. Так, область интенсивной потери массы (II стадия разложения), наблюдаемая у полиэтилена при 320–430°C, в случае наличия на его поверхности

Таблица 2
Стадии термоокислительной деструкции образцов

Образец	Стадия деструкции									Температура потери массы, °С		Потеря массы при 600°С, %
	I			II			III			10%	50%	
	температурный интервал, °С	E_a , кДж·моль ⁻¹	K_0 , мин ⁻¹	температурный интервал, °С	E_a , кДж·моль ⁻¹	K_0 , мин ⁻¹	температурный интервал, °С	E_a , кДж·моль ⁻¹	K_0 , мин ⁻¹			
ПЭ	230–300	64.1	$5.7 \cdot 10^4$	320–430	74.3	$1.3 \cdot 10^5$	440–510	50.4	$1.6 \cdot 10^2$	298	414	99.7
ПЭ-Р	250–370	78.8	$3.2 \cdot 10^5$	370–460	139.9	$1.4 \cdot 10^{10}$	460–530	48.7	$1.4 \cdot 10^2$	352	430	96.8
ПЭ-Ti	320–370	94.8	$1.6 \cdot 10^6$	380–480	198.9	$2.0 \cdot 10^{14}$	490–530	119.2	$3.1 \cdot 10^6$	409	455	94.0
ПЭ-Р-Ti	290–400	76.8	$1.3 \cdot 10^5$	410–490	126.6	$3.3 \cdot 10^8$	490–560	122.6	$9.0 \cdot 10^6$	346	458	96.4
ПЭ-Ti-Р	300–400	77.9	$7.3 \cdot 10^4$	400–480	182.5	$5.0 \cdot 10^{12}$	480–530	109.4	$1.6 \cdot 10^6$	400	450	92.5

одно- и двухкомпонентных наноструктур смещается в область 370–480 (на ~50°) и 400–490°С (т. е. на 80°) соответственно.

Третья стадия термодеструкции связана с протеканием экзотермического процесса, наблюдаемого в температурном интервале 440–510 для исходного ПЭВД и 460–560°С для модифицированных образцов (табл. 2). Температура максимумов экзотермических процессов, протекающих на этой стадии, у модифицированных образцов повышается до 480–520°С (рис. 3) и появляется значимое количество (3.2–7.5%) «коксового остатка» (т. е. сухого вещества, не подвергшегося окислению). Следует отметить, что количество коксового остатка намного превосходит массу оксидов привитых к полиэтилену элементов (табл. 1), что может свидетельствовать об ингибирующем влиянии привитых группировок на протекание глубоких окислительных процессов полимера.

Расчет, проведенный методом Фримена–Кэрролла [17] для каждой стадии термоокислительной деструкции полимера (табл. 2), позволил установить, что модифицирование поверхности полиэтилена фосфор- и титаноксидными наноструктурами повышает энергию активации (E_a) термоокислительных процессов на всех стадиях разложения ПЭВД (табл. 2). Однако если для I стадии (низкотемпературное окисление полиэтилена) E_a и предэкспоненциальный множитель (K_0) для всех модифицированных образцов возрастают на 20–50% и в 1.3–30 раз соответственно (что вызвано, по-видимому, блокировкой функциональными группами активных центров — инициаторов деструкции), то энергия активации II и III стадий разложения ПЭВД, сопровождающихся потерей 80–90% массы полимера, для модифицированных материалов возрастает на 70–170% в зависимости от состава и строения оксидных наноструктур.

Анализируя влияние строения элементоксидных наноструктур на термическую устойчивость модифицированного полиэтилена, следует подчеркнуть роль первого элемента-модификатора, непосредственно контактирующего с полимерной цепью. Так, в случае образцов ПЭ-Р и ПЭ-Р-Ti (т. е. с полимером связана фосфорсодержащая группировка) E_a II стадии возрастает до 127–140 кДж·моль⁻¹ (K_0 возрастает на 3–5 порядков по сравнению с ПЭВД), тогда как наличие привитой титаноксидной структуры (образцы ПЭ-Ti и ПЭ-Ti-Р) требует для протекания тех же процессов уже 180–200 кДж·моль⁻¹ (и сопровождается повышением K_0 на 7–9 порядков). На III стадии деструкции присутствие титана в составе полимера в любой форме — как в виде титаноксидных группировок (ПЭ-Ti), так и в составе двухкомпонентных функциональных групп (ПЭ-Ti-Р, ПЭ-Р-Ti) — существенно повышает E_a (до 110–120 кДж·моль⁻¹) и K_0 (на 4 порядка), тогда как при его отсутствии (ПЭ-Р) процессы термоокисления не отличаются от протекающих в исходном полиэтилене. Указанные различия в свойствах модифицированного полиэтилена наглядно свидетельствуют о том, что титан, присутствующий на поверхности ПЭВД даже в незначительном количестве (0.01–0.02 ммоль·г⁻¹), является ингибитором окисления полимера.

В то же время перераспределение электронной плотности от атома Ti к атому Р в цепочке –С–О–Ti–О–Р–ОН снижает защитные свойства функциональной группы: потеря массы по окончании первой стадии процесса деструкции образца ПЭ-Ti-Р в 1.7 раза больше (9.8%), чем у ПЭ-Ti (5.7%), а энергия активации деструкции на II и III стадиях на 16 и 10 кДж·моль⁻¹ ниже, чем для полиэтилена, модифицированного титаноксидными наноструктурами.

Выводы

На примере модифицирования поверхности пленок полиэтилена высокого давления двухкомпонентными фосфор-титаноксидными структурами разного состава и строения показано, что для оптимизации функциональных свойств целевого продукта необходимо учитывать не только природу и количество вводимых добавок, но и последовательность их химической прививки к поверхности матрицы при ее попеременной обработке методом молекулярного наслаивания парами тетрахлорида титана, воды и оксохлорида фосфора.

Представлены данные по влиянию двухкомпонентных поверхностных наноструктур:

— на энергетические характеристики поверхности матрицы и их изменение при внешних воздействиях среды с разной влажностью — модифицирование пленок ПЭВД приводит к повышению в 1.3–1.5 раза их поверхностной энергии независимо от последовательности расположения элементов-модификаторов в составе формируемых функциональных групп, а влагосодержание среды оказывает влияние на перераспределение ее полярной и дисперсионной компонент;

— на морфологию поверхности матрицы и ее деградацию под воздействием хлороводорода, выделяющегося при введении второй добавки, — в ПЭ-Ti-P композициях наблюдается деградация поверхности полимера, которая протекает локально на участках нанометровых размеров, а в случае первичной обработки поверхности полимера парами POCl_3 формирующиеся фосфороксидные группы сорбируют воду из окружающей среды, образуя гидратированные структуры диаметром 50–80 нм;

— на термоокислительные характеристики модифицированных продуктов, которые повышаются на 50–110°, причем титан независимо от строения двухкомпонентной добавки является более активным ингибитором процесса по сравнению с фосфором и оказывает большее влияние при введении в качестве первого компонента.

Финансирование работы

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Химическая сборка наноматериалов» Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) при поддержке Минобрнауки России (уникальный идентификатор проекта RFMEFI60719X0328).

Конфликт интересов

Соавтор А. А. Малыгин заявляет, что он является заместителем главного редактора Журнала прикладной химии, у остальных соавторов конфликт интересов, требующий раскрытия в данной статье, отсутствует.

Информация об авторах

Кочеткова Анна Сергеевна, к.т.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3510-5051>
Семенова Валерия Анатольевна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9454-2710>
Соснов Евгений Алексеевич, к.х.н., доцент,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1639-9514>
Малыгин Анатолий Алексеевич, д.х.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1818-7761>

Список литературы

- [1] *Desai S. M., Singh R. P.* Surface modification of polyethylene // *Adv. Polym. Sci.* 2004. V. 169. P. 231–293. <https://doi.org/10.1007/b13524>
- [2] *Asadinezhad A., Lehocky M., Saha P., Mozetic M.* Recent progress in surface modification of polyvinyl chloride // *Materials.* 2012. V. 5. N 12. P. 2937–2959. <https://doi.org/10.3390/ma5122937>
- [3] *Уайт Дж. Л., Чой Д. Д.* Полиэтилен, полипропилен и другие полиолефины / Пер. с англ. под ред. Е. С. Цобкалло. СПб: Профессия, 2007. С. 29–30 [*White J. L., Choi D. D.* Polyolefins. Processing, structure development and properties. Munich, Germany: Hanser Publisher, 2005. 271 p.]
- [4] *Сирота А. Г.* Модификация структуры и свойств полиолефинов. Л.: Химия, 1984. С. 5–14.
- [5] *Сирота А. Г., Бугоркова В. С.* Об эффективности полярных модифицирующих добавок к полиэтилену // *Пласт. массы.* 2010. № 5. С. 6–11 [*Sirota A. G., Bugorkova V. S.* The effectiveness of polar modifying additives for polyethylene // *Int. Polym. Sci. Technol.* 2011. V. 38. N 7. P. 1–5. <https://doi.org/10.1177/0307174X1103800701>].
- [6] *Алесковский В. Б.* Химия надмолекулярных соединений. СПб: Изд-во СПбГУ, 1996. 256 с.
- [7] *Малыгин А. А., Малков А. А., Соснов Е. А.* Структурно-размерные эффекты и их применение в системах «ядро-нанооболочка», синтезированных методом молекулярного наслаивания // *Изв. АН. Сер. хим.* 2017. № 11. С. 1939–1962 [*Malygin A. A., Malkov A. A., Sosnov E. A.* Structural-dimensional effects and their application in the «core-nanoshell» systems synthesized by the molecular layering // *Russ. Chem. Bull.* 2017. V. 66. N 11. P. 1939–1962. <https://doi.org/10.1007/s11172-017-1971-9>].

- [8] *Miikkulainen V., Leskelä M., Ritala M., Puurunen R. L.* Crystallinity of inorganic films grown by atomic layer deposition: Overview and general trends // *J. Appl. Phys.* 2013. V. 113. N 2. ID 021301. <https://doi.org/10.1063/1.4757907>
- [9] *Трифонов С. А., Соснов Е. А., Малыгин А. А.* Структура поверхности и термоокислительная деструкция продуктов взаимодействия полиэтилена с парами PCl_3 и VOCl_3 // *ЖПХ.* 2004. Т. 77. № 11. С. 1872–1876 [*Trifonov S. A., Sosnov E. A., Malygin A. A.* Surface structure and thermal oxidative degradation of the reaction products of polyethylene with PCl_3 and VOCl_3 vapors // *Russ. J. Appl. Chem.* 2004. V. 77. N 11. P. 1854–1858. <https://doi.org/10.1007/s11167-005-0175-5>].
- [10] *Рычков Д. А., Кузнецов А. Е., Рычков А. А.* Стабилизация заряда полимерных электретов. СПб: Изд-во РГПУ им. А. И. Герцена, 2013. С. 122–137.
- [11] *Андрианов Р. А., Орлова А. М., Булгаков Б. И., Попова М. Н., Пахнева О. В.* Влияние агрессивных сред на физико-механические свойства полимерных материалов // *Конструкции из композиционных материалов.* 2005. № 3. С. 76–83.
- [12] *Carré A.* Polar interactions at liquid/polymer interfaces // *J. Adhes. Sci. Technol.* 2007. V. 21. N 10. P. 961–981. <https://doi.org/10.1163/156856107781393875>
- [13] *Żenkiewicz M.* Methods for the calculation of surface free energy of solids // *JAMME.* 2007. V. 24. N 1. P. 137–145.
- [14] *Дьякова А. К., Трифонов С. А., Соснов Е. А., Малыгин А. А.* Влияние химического модифицирования на структурно-энергетические характеристики поверхности пленок полиэтилена и поливинилхлорида // *ЖПХ.* 2009. Т. 82. № 4. С. 628–634 [*D'yakova A. K., Trifonov S. A., Sosnov E. A., Malygin A. A.* Effect of chemical modification on structural and energy characteristics of the surface of polyethylene and polyvinyl chloride films // *Russ. J. Appl. Chem.* 2009. V. 82. N 4. P. 622–629. <https://doi.org/10.1134/S107042720904017X>].
- [15] *Ласкорин Б. Н., Якишин В. В., Бучихин Е. П., Сокальская Л. И., Медведев В. И.* Исследование донорной способности нейтральных фосфорорганических соединений типа $\text{X}_3\text{P}=\text{O}$ // *Теорет. и эксперим. химия.* 1973. Т. 9. № 2. С. 245–250.
- [16] *Брык М. Т.* Деструкция наполненных полимеров. М.: Химия, 1989. С. 7–41 [*Bryk M. T.* Degradation of filled polymers: High temperature and thermal-oxidative processes. New York: Ellis Horwood, 1991. 185 p.].
- [17] *Brown M. E.* Introduction to thermal analysis. Techniques and applications. Springer Netherlands, 2001. P. 195–199.
-