

**ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
И ТЕРМООКСИЛИТЕЛЬНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ
ПОЛИЭТИЛЕНА С ФОСФОР- И ВАНАДИЙОКСИДНЫМИ
НАНОСТРУКТУРАМИ НА ПОВЕРХНОСТИ**

*(Работа выполнена при поддержке
Российского фонда фундаментальных исследований.
Гранты № 03-03-32190 и 05-03-32056)*

Представлены результаты физико-химических исследований продуктов взаимодействия паров хлорида фосфора (III) и оксохлорида ванадия (V) с полиэтиленом высокого давления. Установлено, что присоединение элементоксидных наноструктур осуществляется как за счет обменных реакций с реакционно-способными центрами полимера, так и посредством частичного окисления (в случае обработки парами $VOCl_3$) полимерной матрицы. Методом ДТА исследованы термоокислительные превращения исходного и модифицированных образцов. Проведение АСМ-исследований позволило выявить отличия морфологии поверхности исходного и модифицированных полимеров, установить взаимосвязь химической природы добавки, структуры поверхностного слоя с термоокислительными свойствами полиэтилена.

Использование различных методов модифицирования полимерных материалов способствует значительному расширению областей их применения. Направленное изменение структуры и свойств полимера осуществляется либо в процессе синтеза, либо воздействием на готовый продукт путем введения в

макромолекулы фрагментов иной химической природы. В последнее время при создании полимерных материалов с заданными свойствами особое внимание уделяется модификации их поверхности, так как именно структура поверхностного слоя во многом определяет их поведение в условиях эксплуатации [1–3]. Перспективными направлениями повышения стабилизации полимеров являются различные виды поверхностной обработки, которые должны обеспечивать блокировку центров, ответственных за разрушение материала [4]. К таким приемам можно отнести химическое газофазное модифицирование, в частности, по методу молекулярного наслаивания (МН), который позволяет осуществлять на поверхности твердофазной матрицы селективные химические реакции, обеспечивающие поатомную сборку структур заданного состава и строения [5]. Анализ литературных данных свидетельствует об эффективности применения технологии МН для повышения термоокислительной устойчивости фенолоформальдегидных, эпоксидных, азотсодержащих, поливинилхлоридных полимерных материалов [6–8].

Полиолефины, например полиэтилен, благодаря своим ценным характеристикам (высокие диэлектрические характеристики, химическая стойкость, морозостойкость, прочность, малый удельный вес и т. д.), находят широкое применение в различных отраслях промышленности. Несмотря на их низкую химическую активность, из реакций, позволяющих ввести в макромолекулы полиолефинов различные функциональные группы, наиболее подробно исследованы галогенирование, сульфохлорирование и фосфонирование [9–10]. Использование современных физико-химических методов, в частности атомно-силовой микроскопии (АСМ), позволяет не только изучать структуру поверхностного слоя материалов [11], но и установить способность полимеров вступать в реакции с низкомолекулярными соединениями, а также оценить влияние модифицирующих добавок на макроскопические, например, термоокислительные, свойства полученных продуктов.

Целью настоящей работы является изучение химических превращений на поверхности полиэтилена высокого давления (ПЭВД) при взаимодействии с парами хлорида фосфора (III) и оксохлорида ванадия (V) и влияния синтезированных элементоксидных наноструктур на термостабильность полимерного материала. Выбор данных модификаторов обусловлен использованием в различных сочетаниях соединений фосфора и ванадия для регулирования термоокислительных свойств полимерных материалов. Кроме того, представляло интерес исследовать структуру поверхностного слоя полиэтилена до и после взаимодействия с реагентами, обладающими различными окислительно-восстановительными характеристиками, и оценить взаимосвязь химической природы добавок и морфологии поверхности с термоокислительными характеристиками продуктов.

Экспериментальная часть

Синтез элементоксидных группировок на поверхности полиэтилена осуществляли в реакторе проточного типа, в который загружали образцы в виде пленок размером 40 × 20 мм или измельченными (размер частиц ~ 4 мм). Газофазное модифицирование полимера проводили парами хлорида фосфора (III) и

оксохлорида ванадия (V) в токе осушенного до точки росы ($-50\text{ }^{\circ}\text{C}$)...($-55\text{ }^{\circ}\text{C}$) газа-носителя (воздух) при температуре $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Полноту протекания химической реакции низкомолекулярных модификаторов с реакционно-способными группами полимерного материала оценивали по максимальной концентрации элемента в модифицированных образцах. После завершения процесса модифицирования образцов полиэтилена последние обрабатывали потоком осушенного газа-носителя до полного удаления из реакционной камеры не вступившего в реакцию хлорида и образовавшихся газообразных продуктов. Для замещения хлорсодержащих групп на гидроксильные осуществляли парофазный гидролиз полимерной матрицы.

Концентрацию нанодобавок в материале определяли на ИСП-спектрометре марки PS-100, оборудованном компьютерной приставкой, при предварительном разложении полимера в растворе концентрированных серной и азотной кислот в поле микроволнового нагрева на приборе «Microdigest-301».

Регистрацию ИК-спектров* модифицированных образцов производили на ИК-фурье-спектрометре марки ФСМ 1201 в диапазоне длин волн $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Электронные спектры диффузного отражения* снимали на приборе «Specord-200» в диапазоне $300\text{--}900\text{ нм}$. По данным спектроскопических и химико-аналитических исследований судили о составе и строении привитых элементсодержащих структур. Термоокислительную стойкость исходной и модифицированной пленок исследовали методом дифференциального термического анализа (ДТА)* на приборе «Паулик-Паулик-Эрдей» в интервале температур $20\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}$ со скоростью нагрева $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ в воздушной среде. Исследования пленок методами атомно-силовой микроскопии* проводили на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47 Pro полуконтактным методом (tapping mode) в двух режимах сканирования:

- в режиме измерения топографии;
- в режиме фазового контраста, позволяющем определять различия в составе участков поверхности образца путем анализа вызываемых адгезионными взаимодействиями изменений угла наклона кантилевера к исследуемой поверхности.

Для расчета кинетических параметров (энергия активации, предэкспоненциальный множитель) деструкционного процесса исходного и модифицированных полимерных материалов было использовано общее уравнение, которое является комбинацией формально-кинетического уравнения [12]:

$$f(\alpha) = \alpha^m (1-\alpha)^n (-\ln(1-\alpha))^r, \quad (1)$$

и уравнение зародышеобразования-роста [13]:

$$f(\alpha) = \alpha^m (1-\alpha)^n, \quad (2)$$

где α — степень превращения вещества.

Значком * помечены исследования, осуществляемые на базе ЦКП «Химическая сборка наноматериалов» СПб ГТИ (ТУ).

Однако такая зависимость содержит три неизвестных параметра m , n , r , что сказывается на погрешности расчета и не дает возможности точно судить о механизме процесса. В связи с этим для расчета использовали четыре вида функции $f(\alpha)$ [12]:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha) (-\ln(1 - \alpha))^{1-1/r} \text{ — уравнение Аврами—Колмогорова—Ерофеева;} \quad (3)$$

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \text{ — уравнение реакции порядка } n; \quad (4)$$

$$f(\alpha) = \alpha^m \text{ — уравнение показательной функции;} \quad (5)$$

$$f(\alpha) = \alpha^n (1 - \alpha)^n \text{ — комбинированное уравнение.} \quad (6)$$

Выражения (4)–(6) представляют собой упрощенное формально-кинетическое уравнение (2), а выражение (3) является уравнением зародышеобразования-роста. Показатель степени r указывает на механизм процесса.

При выборе вида уравнения $f(\alpha)$, наилучшим образом описывающего процесс, проводился расчет по всем четырем зависимостям (3)–(6) и выбиралась наиболее подходящая по комплексному критерию [13]:

$$E > 0; \quad (7)$$

$$K_0 > 0; \quad (8)$$

$$\Delta = \min, \quad (9)$$

где E — энергия активации, Дж/моль; K_0 — предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса; Δ — интегральная оценка погрешности.

Ограничения в виде неравенств (7), (8) вводятся для исключения принципиально неверных для конкретного процесса моделей $f(\alpha)$.

Изучение химических превращений на поверхности полиэтилена при взаимодействии с парами PCl_3 и $VOCl_3$

Результаты химико-аналитических исследований показали, что через 15–20 минут в выбранных условиях синтеза суммарная концентрация элементов в образцах достигает постоянного значения. Максимальное содержание фосфора в полимере составляет 0,11 ммоль/г, ванадия — 0,19 ммоль/г.

В работе [9] было проведено сопоставление максимального содержания фосфора с общим количеством реакционно-способных группировок образцов полиэтиленов, полученных различными способами. Такими группировками могут являться атомы водорода при третичных углеродных атомах и в α -положении по отношению к двойным связям, а также ненасыщенные группы (винильные, трансвиниленовые, винилиденовые). Было установлено, что при гетерогенном фосфонировании наблюдается практически 100%-ное участие перечисленных выше центров в химическом взаимодействии. Реакцию проводили при температуре выше 50 °С, поскольку в этих условиях, как полагают авторы [9], хлорид фосфора (III) частично растворяет полимер, что способствует более глубокому проникновению модификатора в материал. При этом концентрация модификатора составляла для образцов полиэтилена высокого давления 2,6%.

Анализ полученных в нашей работе экспериментальных данных свидетельствует о том, что при осуществлении газофазной модификации (содержание фосфора в полимере — 0,4%) в химическом взаимодействии полимерного материала с PCl_3 участвует $\sim 15\%$ активных группировок полимера. Некоторое увеличение концентрации ванадия, по-видимому, связано с протеканием, помимо обменных реакций, окислительно-восстановительных превращений модификатора с полимерной матрицей.

На рис. 1 представлены дифференциальные ИК-спектры пленок исходного и модифицированного полиэтилена. В ИК-спектрах образцов полимера, содержащих элементоксидные структуры в поверхностном слое, наблюдается появление полос поглощения в области 1000 см^{-1} , связанных с валентными колебаниями Э-О-связи в группировках Э-О-Алк, а также полос поглощения с максимумами 1650 см^{-1} (валентные колебания С=С-связи с введением нового заместителя) и 1450 см^{-1} (деформационные колебания С-Н-связи в замещенных полиэтиленах) [14], обусловленных, вероятно, изменениями, происходящими в самой полимерной матрице при осуществлении химического модифицирования (рис. 1, кривые 2, 3). Кроме того, в спектре фосфорсодержащего полиэтилена присутствует полоса поглощения, характерная для фосфорных соединений в области 1160 см^{-1} (деформационные колебания Р=О-связи). Проведение парофазного гидролиза модифицированных пленок приводит к появлению полос поглощения, связанных с колебаниями ОН-группировок, в областях 2670 см^{-1} (валентные колебания) и 940 см^{-1} (неплоские деформационные колебания) (рис. 1, кривая 3).

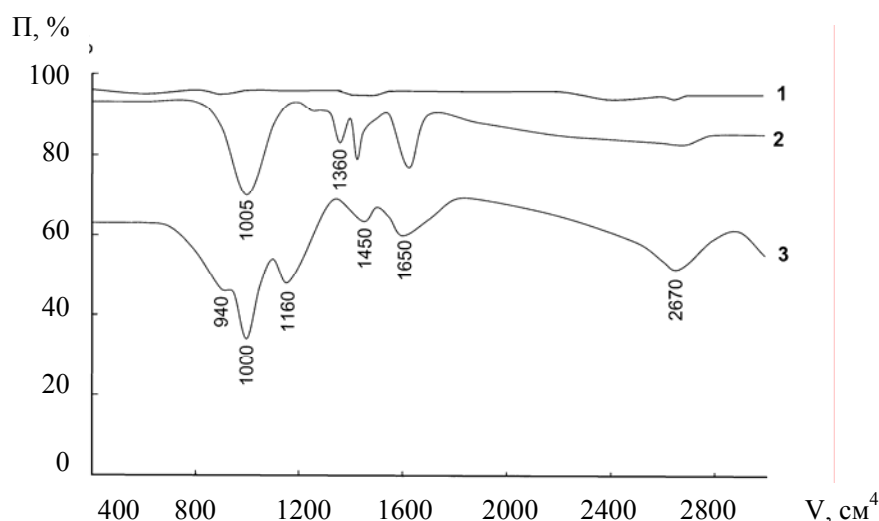


Рис. 1. Дифференциальные ИК-спектры полиэтилена:
 1 — исходный образец; 2 — ванадийсодержащий образец;
 3 — фосфорсодержащий образец; П, % — пропускание; ν , см^{-1} — волновое число

Данные спектроскопии диффузного отражения подтверждают результаты ИК-спектроскопических исследований. На спектре исходного полиэтилена наблюдается практически полное отражение (рис. 2, кривая 1). Введение в поли-

мерную матрицу элементов-модификаторов приводит к появлению новых полос поглощения. Наименьшие изменения наблюдаются для фосфорсодержащего полимера (рис. 2, кривая 3). Следует отметить появление края полосы малой интенсивности при $\lambda = 380$ нм, а также снижение коэффициента отражения в области 300–400 нм. Химическая прививка ванадийсодержащих структур приводит к резкому увеличению поглощения и к появлению края полосы в области 450 нм (рис. 2, кривая 2). Данные изменения, согласно работе [15], наблюдаемые в спектрах образца, по-видимому, характеризуют присутствие ванадия в более низкой степени окисления.

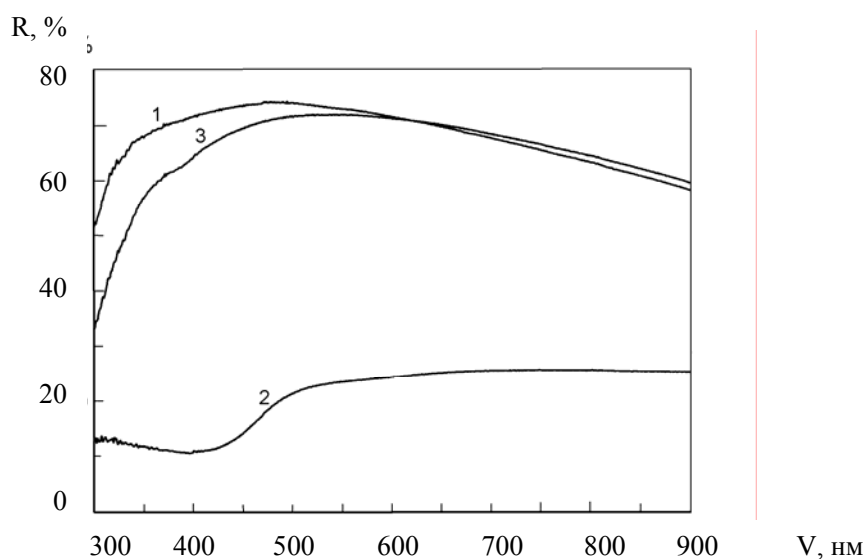
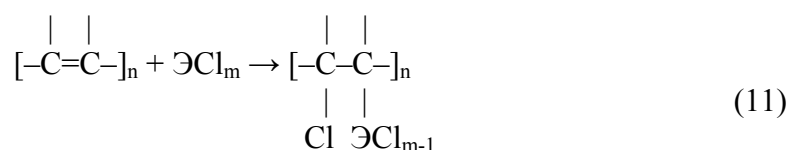
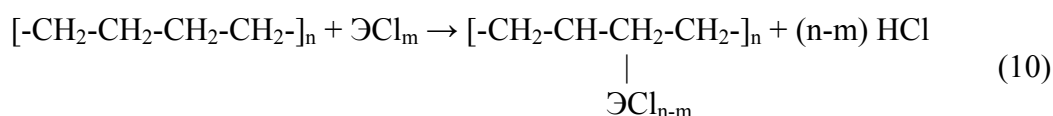


Рис. 2. ЭСДО полиэтилена: 1 — исходный образец; 2 — ванадийсодержащий образец; 3 — фосфорсодержащий образец; R, % — отражение; ν , нм — длина волны

Таким образом, результаты химико-аналитических и спектроскопических исследований свидетельствуют о химической прививке элементоксидных наноструктур к реакционно-способным центрам полимерной матрицы. На основании представленных экспериментальных результатов, а также анализа литературных данных, присоединение элементсодержащих структур для всех модифицированных образцов осуществляется за счет обменных реакций, которые можно представить следующими схемами:



Кроме того, при обработке ПЭВД парами VOCl_3 (модификатора с выраженными окислительными свойствами) наблюдается частичное окисление реакционно-способных центров полимера, о чем свидетельствует присутствие в ИК-спектре полосы поглощения в области 1360 см^{-1} (симметричные валентные колебания в соединениях $\text{CO}-\text{CH}_3$) (рис. 1, кривая 2).

Использование для модифицирования реагентов, взаимодействующих с полимерной матрицей по различным механизмам, по-разному, вероятно, будет влиять и на структуру поверхностного слоя полиэтилена. Протекание окислительно-восстановительных превращений в ходе синтеза ванадийоксидных наноструктур должно, очевидно, приводить к более глубоким трансформациям поверхности.

Действительно, результаты АСМ-исследований свидетельствуют, что исходная пленка (рис. 3, а) покрыта выступающими кристаллитами, сплавленными между собой; на поверхности отсутствуют глубокие дефекты рельефа и инородные включения, влияющие на адгезионные взаимодействия полиэтилена с зондом АСМ (рис. 3 б). Шероховатость поверхности составляет 16–20 нм. Как следует из рис. 3, в, после воздействия оксохлорида ванадия на поверхности четко проявляются межкристаллитные границы. При этом можно выделить отдельные глобулы модифицированного полиэтилена размером 200–250 нм. Кроме того, наблюдается появление каверн глубиной до 200 нм, внутри которых химический состав резко отличается от свойств исходного материала, о чем свидетельствуют скачкообразные изменения угла наклона кантилевера к поверхности на границах каверны (рис. 3, з). Указанные глубокие трансформации структуры поверхностного слоя, по-видимому, обусловлены протеканием окислительно-восстановительных превращений под воздействием паров VOCl_3 на границе аморфной и кристаллической областей в исходной матрице.

Химическая модификация пленки ПЭВД парами PCl_3 (рис. 3, д), приводит к появлению на поверхности островков округлой формы диаметром 80–200 нм, количество которых достигает 20–25 шт./мкм². Резкое изменение угла наклона кантилевера, фиксируемое при пересечении границы островка при исследовании в режиме фазового контраста (рис. 3, е), также свидетельствует об отличии химического состава указанных участков от свойств поверхности исходного полиэтилена. По-видимому, присоединение фосфорсодержащих структур, обладающих высокой гидрофильностью [16], к активным центрам полиэтилена приводит к образованию гидратной оболочки вокруг привитых группировок за счет адсорбции паров воды из воздуха. Следует отметить, что, учитывая наличие на поверхности полимерной матрицы двух структур различного химического состава с резко отличающимися прочностными и адгезионными характеристиками, достаточно сложно по данным АСМ определить фактический рельеф поверхности модифицированного полиэтилена. Так, например, из АСМ-реконструкции поверхности невозможно говорить о высоте отдельного фосфорсодержащего островка. Однако можно утверждать, что при обработке материала парами PCl_3 в выбранных условиях деструкции поверхностного слоя полимера в отличие от модифицирования VOCl_3 не наблюдается, а присоединение фосфорсодержащих структур происходит только за счет доступных активных центров поверхности ПЭВД, что хорошо согласуется с данными химико-аналитических исследований.

Термоокислительная деструкция полиэтилена

Влияние химического модифицирования на термостойкость полимера оценивали как по тепловым эффектам, так и по изменению массы образца в процессе термодеструкции. Следует отметить, что термоокислительное разложение полиэтилена является сложным процессом, обусловленным наличием в его составе аморфных и кристаллических областей. Известно, что сначала окисляются аморфные участки материала, которые более доступны для молекул кислорода [9, 13]. Они выступают в качестве буфера, защищающего кристаллические области от разрушения.

На кривой ДТА исходного полиэтилена (рис. 4, кривая 1) можно выделить несколько стадий деструкционного процесса. При температуре 106 °С наблюдается эндотермический пик плавления, характерный для полиэтилена высокого давления [9]. Начальная стадия разложения материала, связанная с его низкотемпературным окислением (экзотермический эффект с максимумом 240 °С), обусловлена удалением низкомолекулярной фракции, содержащейся в полимере, а также наличием слабых связей, разрыв которых, в свою очередь, инициирует деструкцию углерод-углеродных фрагментов с образованием свободных радикалов. При дальнейшем нагревании образца окислительный процесс усложняется, имеет многоступенчатый характер, что приводит к появлению на кривой ДТА (рис. 4, кривая 1) значительного количества как экзотермических (при температурах 359, 392, 410, 435 и 452 °С), так и эндотермического (при температуре 425 °С) эффектов. Данные превращения связаны с протеканием глубоких процессов разложения основной цепи и выделением широкого спектра органических предельных и непредельных летучих мономеров. Третья заключительная стадия характеризуется полным разложением полиэтилена (практически на 100%) с появлением экзотермического эффекта в области 485 °С.

Химическая модификация полиэтилена хлоридом фосфора (ПЭВД-Р) приводит к смещению практически всех тепловых эффектов, связанных с терморазложением полимера, в область более высоких температур на 20–90 °С. (рис. 4, кривая 3). Самое значительное увеличение с 240 °С до 332 °С наблюдается на начальной стадии разложения. Согласно результатам работ [6, 7], химическое модифицирование поверхности полимерных материалов приводит к блокировке слабых элементов полимерной цепи, которые ответственны за начало деструкционного процесса [см. (10) и (11)]. По-видимому, механизм связывания активных центров фосфорсодержащими структурами основывается на снижении активности гидропероксидов, не приводящей к образованию свободных радикалов при температурном воздействии, и на взаимодействии с лабильными структурами полиэтилена, что, собственно, и обуславливает эффект термостабилизации [18].

При дальнейшем нагреве на кривой ДТА фосфорсодержащего полимера (рис. 4, кривая 3) наблюдается увеличение температуры максимумов как экзотермических, так и эндотермических эффектов на 13–20 °С. Кроме того, происходит исчезновение экзотермических эффектов в области 410 °С и 435 °С. Данные изменения могут свидетельствовать об активном участии фосфорсодержащих группировок в деструкционных процессах, протекающих при нагревании

материала. Причем, согласно данным работы [19], ингибирующее действие замедлителя горения, синтезированного на поверхности полиэтилена, может проявляться как в газовой, так и в конденсированной фазах. В присутствии модификатора происходит дезактивация активных центров цепного процесса с образованием более термостабильных продуктов, не участвующих в продолжении цепи, что, вероятно, и объясняет исчезновение некоторых экзотермических эффектов при разложении фосфорсодержащего материала.

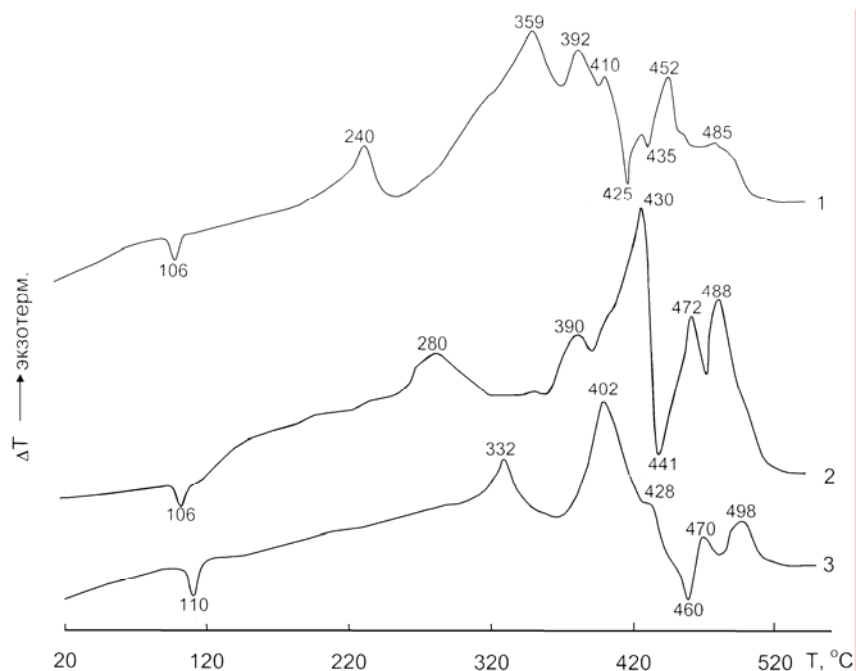


Рис. 4. Кривые ДТА полиэтилена:
 1 — исходный образец; 2 — ванадийсодержащий образец;
 3 — фосфорсодержащий образец; T , °C — температура

Изменение массы исходного и модифицированного образцов в зависимости от температуры (рис. 5) также свидетельствует о повышении термоокислительной стабильности полимера. Осуществление поверхностной обработки полиэтиленовой пленки парами хлорида фосфора приводит к увеличению по сравнению с исходным образцом температур 10(50)%-ной потери массы с 328 °C (406 °C) до 385 °C (426 °C) соответственно, возрастанию твердого остатка при 500 °C с 3,9% до 16,3% (рис. 5, кривые 1, 3).

Ингибирующее действие ванадийоксидных структур (ПЭВД-V) проявляется на 1-й и 2-й стадиях деструкционного процесса, о чем свидетельствуют следующие изменения на дифференциальной кривой (рис. 4, кривая 2). Во-первых, наблюдается смещение экзотермического эффекта в высокотемпературную область с 240 °C (исходный образец) до 280 °C (ванадийсодержащий), что, по-видимому, связано с окислением полимерной матрицы и с образованием более термостабильных структур при обработке ПЭВД парами VOCl_3 . Во-вторых, вторая стадия разложения, как и в случае фосфорсодержащего образца,

характеризуется не только смещением экзотермических (390 °С, 430 °С, 472 °С) и эндотермического (441 °С) эффектов в область более высоких температур, но и исчезновением экзопиков с максимумами при температурах 392 °С и 435 °С (рис. 4, кривая 2). Следует отметить, что такие параметры термостабильности, как температуры 10%, 50%-ной потери массы в случае ванадийсодержащего образца возрастают на 62 °С и 39 °С соответственно (рис. 5, кривая 2). На заключительной стадии деструкционного процесса проявляется катализирующее влияние ванадийсодержащих структур, приводящее к быстрому разложению материала. Потеря массы модифицированного образца при 500 °С остается на уровне исходного полимера и составляет 4,8% масс.

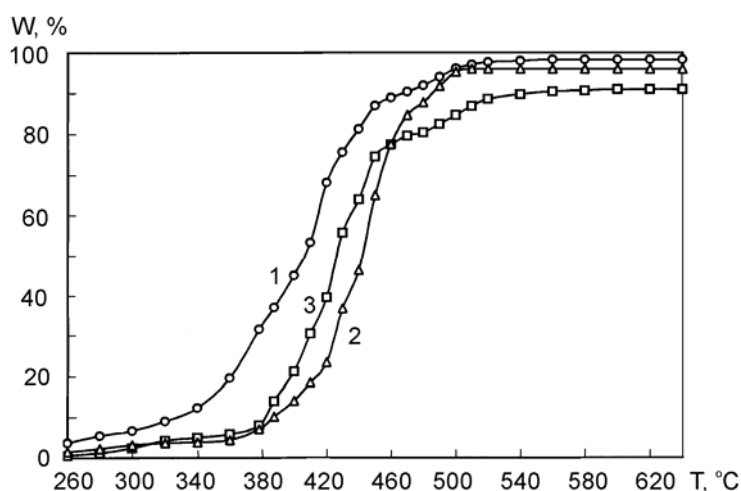


Рис. 5. Зависимость потери массы исходного и модифицированных образцов полиэтилена от температуры: 1 — исходный образец; 2 — ванадийсодержащий образец; 3 — фосфорсодержащий образец; W, % — потеря массы; T, °С — температура

На основании результатов дериватографических исследований был проведен сравнительный анализ по влиянию элементов-модификаторов (фосфор, ванадий) на термоокислительную деструкцию ПЭВД. Проведение газовой обработки парами как PCl_3 , так и $VOCl_3$ повышает термоокислительную стойкость полиэтилена, о чем свидетельствует смещение всех тепловых эффектов в высокотемпературную область (см. рис. 4). Однако эффективность действия ванадийсодержащих группировок в температурном интервале 200–460 °С по сравнению с фосфорсодержащим модификатором оказалось несколько выше (рис. 5). По-видимому, это можно объяснить как различием в присоединении ванадий- и фосфороксидных наноструктур к поверхности полимера, так и различием в ингибирующем действии реагентов. Как было показано ранее [см. (10), (11)], присоединение фосфорсодержащих группировок осуществляется за счет реакций замещения с реакционноспособными центрами полимерной матрицы, что приводит к повышению температуры начала разложения и к значительному смещению экзотермического эффекта на первой стадии деструкционного процесса. При дальнейшем увеличении температуры группировки модификатора, вероятно, активно участвуют в дезактивации свободных радикалов, выполняя

роль «стенки» в газовой фазе. В конденсированной фазе их влияние связано с рекомбинацией активных центров деструкционного процесса на границе раздела газ — твердое тело. На последней стадии разложения модифицирующая добавка проявляет себя как катализатор структурирования и сшивки полимерной матрицы, что и обуславливает увеличение твердого остатка при 500 °С в 4,2 раза.

В свою очередь, присоединение ванадийсодержащих наноструктур сопровождается частичным окислением макромолекул полиэтилена. Указанные химические превращения и являются причиной повышения термостабильности образца на начальной стадии разложения. На следующей стадии разложения полимера элементсодержащие группировки принимают участие в деструкционных процессах, являясь акцепторами молекул кислорода и препятствуя образованию активных радикалов. Причем, эффективность ингибирующего действия модификатора выше, чем для фосфорсодержащих образцов, о чем свидетельствует увеличение температуры 50%-ной потери массы с 426 °С (ПЭВД-Р) до 445 °С (рис. 5). На последнем этапе деструкции полиэтилена присутствие ванадийсодержащих добавок катализирует процесс термоокисления.

Высказанные предположения согласуются с изменениями кинетических параметров термоокислительной деструкции исходного и модифицированных ПЭВД, полученных на основании результатов дериватографических исследований (см. табл.).

Кинетические параметры термоокислительной деструкции исходного и модифицированных ПЭВД (по данным ДТА)

Стадии разложения	ПЭВД-исх.		ПЭВД-Р		ПЭВД-V	
	E_a кДж/моль	K_o мин ⁻¹	E_a кДж/моль	K_o мин ⁻¹	E_a кДж/моль	K_o мин ⁻¹
I	110	10 ¹²	145	10 ¹⁰	80	10 ⁴
II	170	10 ¹⁰	225	10 ¹²	220	10 ¹⁴
III	130	10 ⁶	100	10 ⁴	250	10 ¹⁵

Как следует из данных таблицы, первая стадия разложения для фосфорсодержащего образца характеризуется увеличением значения энергии активации в ~1,3 раза и снижением предэкспоненциального множителя (K_o) на два порядка по сравнению с исходным образцом. Данные изменения, по-видимому, вызваны упрочнением слабых связей полимерной цепи фосфорсодержащими группировками, появлением фрагментов с более высокими значениями энергий диссоциации. У ванадийсодержащего полимера наблюдается уменьшение значений как E_a в ~1,4 раза, так и K_o на восемь порядков (см. табл.), что, вероятно, связано с окислением полимерной матрицы при обработке парами $VOCl_3$ и с образованием более термостабильных структур.

На 2-й стадии увеличение кинетических параметров для модифицированных образцов свидетельствует об активном участии неорганических нанодобавок в деструкционных процессах. Присутствие фосфора способствует дезактивации и рекомбинации активных центров в газовой фазе и на границе раздела газ — твердое тело. В свою очередь, ванадийсодержащие структуры, акцепти-

руя молекулы кислорода, снижают вероятность образования активных гидроперекисных радикалов.

Снижение энергии активации до 100 кДж/моль и K_0 на два порядка для фосфорсодержащего полимера на 3-й стадии может быть обусловлено пространственными затруднениями, возникающими при структурировании полимерной матрицы в процессе терморазложения. Катализирующее влияние ванадийсодержащего модификатора на деструкцию материала на данном этапе способствует значительному увеличению кинетических параметров (приблизительно в два раза возрастает E_a , на девять порядков — K_0) по сравнению с исходным образцом (см. табл.).

В заключение следует отметить, что сопоставление результатов дериватографических и АСМ-исследований модифицированных образцов полиэтилена позволило выявить взаимосвязь их термостабильности со структурой поверхностного слоя, что особенно проявляется на начальной стадии разложения. Так, обработка парами хлорида фосфора приводит к образованию на поверхности матрицы равномерно распределенного фосфорсодержащего покрытия островкового типа (рис. 3, *д, е*), частично блокирующего активные центры деструкционного процесса. При этом, согласно данным ДТА, наблюдается исчезновение первого экзотермического эффекта в области 240 °С по сравнению с исходным полиэтиленом (рис. 4, кривая 3). Как следует из АСМ-реконструкций ванадийсодержащего образца (рис. 3, *в, з*), отчетливо наблюдается глубокое травление поверхности полиэтиленовой пленки оксохлоридом ванадия, что может приводить к появлению транспортных каналов для кислорода воздуха и к деструкции внутренних слоев полимерного материала. Возможно, этим и объясняется увеличение температуры экзоэффекта на начальной стадии разложения указанного продукта на 40 °С по сравнению с исходной матрицей (рис. 4, кривые 1, 2).

Таким образом, результаты химико-аналитических и физико-химических исследований продуктов взаимодействия паров PCl_3 и $VOCl_3$ с пленочными образцами полиэтилена высокого давления свидетельствуют о химической прививке элементоксидных наноструктур к реакционноспособным центрам полимера, которая осуществляется как за счет реакций замещения, так и посредством (в случае оксохлорида ванадия) окислительно-восстановительных превращений. Проведение АСМ-исследований позволило выявить отличия морфологии и химического состава поверхности исходного и модифицированных полимеров. Осуществление химического газофазного модифицирования способствует повышению термостабильности полиэтилена. При этом изменения в структуре поверхностного слоя полимерной матрицы и механизм ингибирующего действия введенных в состав полимера добавок во многом определяется химической природой низкомолекулярного реагента.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Повстугар В. И., Кодолов В. И., Михайлова С. С. Структура и свойства поверхности полимерных материалов. М., 1988.
2. Назаров В. Г., Дедов А. В., Семенов А. А. Стабилизация пластификаторов в поливинилхлориде методами поверхностной модификации // ВМС. Сер. А. 1994. Т. 36. № 1. С. 80–84.

-
3. Структура и толщина поверхностного слоя модифицированных эластомеров / В. Г. Назаров, С. Н. Васильева, Е. Б. Баблюк, Л. А. Евлампиева // ВМС. Сер. А. 1999. Т. 41. № 11. С. 1793–1798.
 4. *Грасси Н., Скотт Дж.* Деструкция и стабилизация полимеров. М., 1988.
 5. *Малыгин А. А.* Технология молекулярного наслаивания и некоторые области ее применения // ЖПХ. 1996. Т. 69. № 10. С. 1585–1593.
 6. *Малыгин А. А., Трифонов С. А., Кольцов С. И. и др.* Термостойкость фенолоформальдегидных и эпоксиэфенольных полимеров с фосфоркислородсодержащими добавками в поверхностном слое // Пласт. массы. 1985. № 8. С. 15–17.
 7. *Трифонов С. А., Малыгин А. А., Николаев В. А. и др.* Термоокислительная стойкость ПА-6 с фосфорсодержащими добавками в поверхностном слое // Пласт. массы. 1985. № 6. С. 21–23.
 8. *Трифонов С. А., Семенова Е. Ю., Малыгин А. А.* Модифицирование поверхности и исследование термоокислительной стойкости поливинилхлоридной пленки // ЖПХ. 1996. Т. 69. № 11. С. 1917–1920.
 9. *Сирота А. Г.* Модификация структуры и свойств полиолефинов. Л., 1984.
 10. Регулирование свойств хлорсульфированного полиэтилена / Д. В. Хотин, Е. Н. Иванов, В. С. Осипчик, Е. Д. Лебедева // Пласт. массы. 2003. № 2. С. 20–23.
 11. *Магонов С. Н.* Сканирующая силовая микроскопия полимеров и родственных материалов // ВМС. Сер. Б. 1996. Т. 38. № 1. С. 143–182.
 12. *Топор Н. Д., Огородова Л. Н., Мельчакова Л. В.* Термический анализ минералов и неорганических соединений. М., 1987.
 13. *Шестак Я.* Теория термического анализа: Физико-химические свойства твердых неорганических веществ / Пер. с англ. М., 1987.
 14. *Казиницына Л. А., Куплецкая Н. В.* Применение УФ-, ИК-, ЯМР и масс-спектропии в органической химии. М., 1979.
 15. *Малыгин А. А.* Пути формирования многокомпонентных монослоев на кремнезем, изучение их строения и межфункциональных взаимодействий на поверхности // ЖОХ. 2002. Т. 72. № 4. С. 620–629.
 16. *Ван Везер.* Фосфор и его соединения. М., 1962.
 17. *Брык М. Т.* Деструкция наполненных полимеров. М., 1989.
 18. *Пудов В. С.* Деструкция и стабилизация поливинилхлорида // Пласт. массы. 1976. № 2. С. 18–22.
 19. *Трифонов С. А., Малыгин А. А., Гнатюк С. П.* Пиролиз фосфорсодержащих фенолоформальдегидных микросфер // Пласт. массы. 1988. № 7. С. 35–37.

S. Trifonov, E. Sosnov, A. Malygin

CHEMICAL TRANSMUTATIONS AND THERMOOXIDATIONAL STABILITY OF POLYETHYLENE WITH PHOSPHORUS- AND VANADIUM-OXIDE NANOSTRUCTURES ON THE SURFACE

The results of physical-chemical investigations of the products of interactions of phosphorus chloride and vanadium oxochloride vapours with high-pressure polyethylene are presented. It is found that association of element-containing nanostructures is carried out both by the replacement reactions with reactive centres of the polymeric compound and by partial oxidising of polymeric sample (in case of using $VOCl_3$ vapours). The thermooxidational transmutation of initial and modified samples by DTA method was examined. Using of AFM-investigations has allowed to reveal differences in morphology of initial and modified polymeric compounds surfaces and to discover a correlation between the chemical nature of the additives, surface layer structure and the thermooxidational properties of polyethylene.