

На правах рукописи



Новожилова Елена Анатольевна

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРЕТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ ФТОРПОЛИМЕРОВ И ПОЛИОЛЕФИНОВ С ПРИВИТЫМИ
ОКСИДНЫМИ СТРУКТУРАМИ ВАНАДИЯ, ТИТАНА И ФОСФОРА НА
ПОВЕРХНОСТИ

1.4.15. Химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Санкт-Петербург – 2022

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»

Научный руководитель доктор химических наук, профессор
Малыгин Анатолий Алексеевич

Официальные оппоненты: **Возняковский Александр Петрович**, доктор химических наук, федеральное государственное унитарное предприятие «Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева», заведующий сектором

Лисичкин Георгий Васильевич, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова», главный научный сотрудник

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный университет»

Защита состоится 28 февраля 2023 года в 15.45 часов на заседании диссертационного совета 24.2.383.03, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» по адресу: 190013, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 24-26/49 литера А, Белоколонный зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), <https://technolog.edu.ru/file/5209>

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим отправлять по адресу: 190013, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 24-26/49 литера А, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Ученый совет, e-mail: dissowet@technolog.edu.ru

Автореферат разослан января 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Малков Анатолий Алексеевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Химический состав и структура поверхности полимерных материалов оказывают существенное влияние на их свойства - термоокислительные, адгезионные, электрофизические, прочностные и др. Регулирование и улучшения функциональных характеристик таких материалов возможно осуществлять с помощью формирования на поверхности полимерных матриц структур необходимого химического состава и строения. Перспективным методом модифицирования поверхности твердофазных материалов является метод молекулярного наслаивания (МН), принципы которого основываются на "остовой" гипотезе В. Б. Алесковского, разработанной им в пятидесятых годах XX века применительно к твердым телам. Свойства полученных методом МН продуктов определяются как химической природой и концентрацией вводимых добавок, так и строением привитых функциональных групп, формируемых на поверхности твердотельных матриц. К настоящему времени накоплен значительный объем экспериментальных данных по модифицированию поверхности неорганических твердофазных материалов. Гораздо меньше информации об использовании в подобных процессах полимеров в виде пленок, частиц, трехмерных продуктов.

Степень разработанности темы исследования

С. А. Трифонов впервые применил метод МН для повышения термоокислительной устойчивости и снижения горючести фенолформальдегидных микросфер и пенопласта на основе эпоксидно-новолачного блоксополимера. В работах Лапикова В. А., Булкиной А. К., Ефимова Н. Ю. было показано, что химическое модифицирование поверхности полимерных пленок политетрафторэтилена (ПТФЭ), полиэтилена высокого давления (ПЭВД), поливинилхлорида (ПВХ) оксидными структурами фосфора, кремния, титана методом МН позволяет регулировать их термоокислительные и энергетические характеристики.

Одним из актуальных направлений применения полимерных пленочных материалов является создание на их основе электретов, которые востребованы в различных областях: при изготовлении различных датчиков, электроакустических преобразователей, фильтров, в медицине для сосудистого протезирования и т. д.

В работах Рычкова А. А., Рычкова Д. А., Гороховатского Ю. А., Галиханова М. Ф., Кузнецова А. Е. подробно исследован электретный эффект во фторполимерах и ПЭВД. При этом важнейшей задачей является стабилизация электретного состояния, которую можно обеспечивать введением соответствующих добавок как в объем полимера, так и на его поверхность.

Работы Трифонова С. А., Рычкова А. А., Рычкова Д. А., Кузнецова А. Е., Малыгина А. А., Ефимова Н. Ю., Кочетковой А. С. описывают результаты химического модифицирования по методу МН пленок ПЭВД и ПТФЭ элементарными структурами фосфора, титана и др. с целью повышения устойчивости поверхностного заряда.

Представленные в литературе результаты свидетельствуют о перспективности применения метода МН для регулирования свойств полимерных электретных материалов. Однако практически отсутствуют комплексные исследования указанных продуктов, позволяющие выявить взаимосвязь между электретными свойствами материала и такими факторами, как химическая природа полимера и вводимой добавки, состав и строение прививаемых оксидных структур, энергетические характеристики модифицированной поверхности, ее морфология. Выявление указанных закономерностей представляет интерес для более глубокого понимания механизмов возникновения и релаксации электретного состояния, а также важно при оптимизации и прогнозировании свойств создаваемых пленочных полимерных электретов с заданными функциональными свойствами. Решение сформулированной задачи может быть осуществлено проведением комплексных исследований с использованием как различных видов полимерных матриц, так и расширением спектра вводимых добавок и использованием взаимодополняющих физико-химических методов исследования модифицированных образцов.

Таким образом, работа, направленная на изучение процессов формирования элементсодержащих структур на поверхности различных полимерных материалов, и комплексные исследования синтезированных продуктов с целью выявления взаимосвязи природы полимера, химического состава, энергетических характеристик поверхности и ее морфологии на электретное состояние композиции, являются актуальными. Результаты таких исследований позволят расширить теоретические и практические представления об электретном эффекте и параметрах, влияющих на него, что может быть использовано при оптимизации подходов для создания материалов с улучшенными функциональными свойствами.

Цель и задачи работы

Целью настоящей работы является синтез моно- и двухкомпонентных элементарных структур титана, фосфора, ванадия на поверхности пленок политетрафторэтилена (ПТФЭ), сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом (П(ТФЭ-ГФП)), полипропилена (ПП), полиэтилена высокого давления (ПЭВД) и полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и исследование их влияния на электретные характеристики полученных композиций.

Выполнение работы связано с решением следующих основных задач:

1. Отработка методики модифицирования полимерных пленок ПТФЭ, П(ТФЭ-ГФП), ПП, ПЭВД, ПЭТФ путем обработки их парами

галогенидов титана (IV), фосфора (III), оксохлорида ванадия(V) и воды для создания моно- и двухкомпонентных гибридных органо-неорганических композиций;

2. Исследование электретных характеристик синтезированных образцов;
3. Изучение термоокислительных свойств полученных материалов, энергетических характеристик и морфологии их поверхности;
4. Определение химического состава поверхности композитов с наилучшими электретными свойствами;
5. Выявление взаимосвязи электретных характеристик пленок фторполимеров и полиолефинов с их энергетическими свойствами, морфологией и химическим составом поверхности на основании комплексного исследования материалов с применением АСМ, ДТА-ДТГ, РФЭС и методики оценки смачиваемости поверхности полярной и неполярной жидкостями.

Научная новизна работы

1. Осуществлен синтез и исследована термостабильность электретного состояния, сформированного в коронном разряде, титан-, фосфор- и ванадийсодержащих полимерных пленок ПТФЭ, П(ТФЭ-ГФП), ПП, ПЭВД, ПЭТФ, а также двухкомпонентных фосфор-титан-(ванадий)-содержащих композиций, различающихся последовательностью обработки полимерных пленок парами соответствующих соединений-модификаторов. Наибольшей термостабильностью электретного заряда обладают ванадий- и титансодержащие полимеры. В случае фосфорсодержащих образцов устойчивость электретного состояния возрастает (кроме образца П(ТФЭ-ГФП)-Р) в двухкомпонентных структурах с титан(ванадий)-содержащими добавками.

Впервые на примере полимерных пленок ПТФЭ и ПП с использованием метода РФЭС и с привлечением данных АСМ установлено влияние химической природы модификатора в однокомпонентных структурах и последовательности обработки реагентами при синтезе двухкомпонентных систем на изменение морфологии поверхности и соотношения элементов в поверхностном слое по сравнению с исходными полимерными матрицами.

2. Установлена взаимосвязь энергетических характеристик и морфологии поверхности синтезированных образцов и их электретных свойств. После обработки полимеров хлоридами титана и фосфора при общей тенденции изменения поверхностной энергии перераспределение ее составляющих наиболее заметно у ПТФЭ-Ti-P – полярная составляющая свободной энергии поверхности данного образца в несколько раз больше, чем у ПП-Ti-P. Можно предположить, что такой эффект связан с более интенсивной физической сорбцией воды на поверхности фторполимера в области титан-фосфорсодержащих группировок, которая способствует увеличению удельной поверхностной проводимости. Это, в свою очередь,

негативно сказывается на стабильности электретного состояния фторполимера, поэтому система Ti-P на поверхности ПТФЭ не является столь эффективной для регулирования электретных свойств.

3. Выявлена общая тенденция влияния химического модифицирования фторполимеров и полиолефинов на морфологию их поверхности. Наиболее заметные изменения морфологии отмечены у пленок с фосфорсодержащими моно- и двухкомпонентными системами – поверхность образцов с системами P, V-P и Ti-P характеризуется наличием обширных участков с адгезионными свойствами, отличающимися от свойств полимерных матриц. Данные участки, предположительно, являются гидратированными областями, сформированными вокруг фосфорсодержащих групп.

4. Установлено, что обработка поверхности фторполимеров и полиолефинов оксохлоридом ванадия (V) и тетрахлоридом титана (IV) приводит к наибольшей стабилизации их электретного заряда, что справедливо как для моно-, так и для двухкомпонентных систем. Выявлены различия в изменениях электретных свойств пленок ПТФЭ и ПП с двухкомпонентной Ti-P-системой – у пленки ПП-Ti-P происходит резкое увеличение термостабильности электретного заряда по сравнению с монокомпонентными титан- и фосфорсодержащими образцами, при этом пленка ПТФЭ-Ti-P не проявляет такого уровня стабильности электретного состояния.

5. Определены энергетические характеристики центров захвата заряда на поверхности полимерных пленок, связанных с элементоксидными структурами. У всех фторполимеров и полиолефинов самыми высокоэнергетическими являются ловушки электретного заряда, связанные с титан- и ванадийоксидными функциональными группами. Наибольшими значениями энергии активации характеризуются центры захвата заряда у электретов на основе ПТФЭ. E_A титансодержащих ловушек на поверхности фторполимера составляет от 1,44 до 1,58 эВ, а ловушки, связанные с ванадийсодержащими группами характеризуются E_A от 1,41 до 1,56 эВ. Установлено, что для полипропилена самыми высокими значениями E_A обладают центры захвата заряда, связанные с двухкомпонентной Ti-P-системой (образец ПП-Ti-P), при этом для электретов на основе ПТФЭ наиболее высокоэнергетическими являются ловушки электретного заряда, связанные с одиночными ванадий- и титансодержащими группами.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Выявлены взаимосвязи электретных характеристик полимерных материалов, морфологии и свободной энергии поверхности, что может быть использовано при создании электретных материалов с заданными свойствами;

2. На основании данных о влиянии относительной влажности среды на энергетические характеристики предложены предпочтительные условия эксплуатации полимерных электретов на основе ПТФЭ и ПП с сохранением

их свойств. Пленки ПТФЭ и ПП, модифицированные ванадийоксидными структурами, а также пленка ПП с двухкомпонентной системой Ti-P могут использоваться в качестве электретных материалов в среде с широким диапазоном относительной влажности (5-75%), а для эксплуатации образца ПТФЭ с аналогичной системой (ПТФЭ-Ti-P) более предпочтительна низкая относительная влажность – менее 5%;

3. Полимерные пленки с модифицированной поверхностью, обладающие высокой термостабильностью электретного состояния, могут найти применение в различных областях. На основе ПТФЭ, обработанного парами оксохлорида ванадия (V), изготовлена экспериментальная модель электретного фильтра для очистки воздуха от наночастиц диоксида кремния, обладающего повышенными, пылеемкостью и эффективностью по сравнению с немодифицированным образцом;

4. Результаты проведенных исследований внедрены в учебный процесс при подготовке магистров по направлению 18.04.01 «Химическая технология» на кафедре химической нанотехнологии и материалов электронной техники СПбГТИ (ТУ) в рамках факультативного курса «Получение и свойства полимерных композиционных наноматериалов»;

5. Перспективность использования композиционного материала на основе ПТФЭ с ванадийоксидными структурами для создания стабильных электретов подтверждается патентом РФ на изобретение «Способ изготовления электретного материала на основе фторполимера» (№ 2748032).

Методология и методы исследования

В работе использовали комплексный подход к изучению свойств композиционных материалов с использованием взаимодополняющих методов исследования. Физико-химические свойства поверхности исходных и модифицированных пленок ПТФЭ, П(ТФЭ-ГФП), ПП, ПЭВД и ПЭТФ исследовали с применением АСМ, ДТА-ДТГ, РФЭС (для ПТФЭ, ПП). Энергетические характеристики поверхности образцов определяли путем измерения краевых углов смачивания двумя тестовыми жидкостями (вода и глицерин) с последующим расчетом свободной энергии поверхности (СЭП) и ее составляющих по методу Фоукса. Электретные характеристики модифицированных пленок исследовали методом термостимулированной релаксации поверхностного потенциала (ТСРПП) с последующим восстановлением энергетических спектров центров захвата электретного заряда с помощью программы «Виртуальный эксперимент 2.5».

Личный вклад автора включает сбор и обработку литературных данных по теме исследования, проведение химического модифицирования поверхности полимерных материалов, исследование энергетических характеристик модифицированных полимерных композиций, анализ и интерпретацию полученных экспериментальных данных, участие в обсуждении результатов работы и подготовку публикаций по теме исследования. Исследования морфологии поверхности композиционных

материалов с применением методов АСМ проводили совместно с сотрудниками кафедры ХНиМЭТ СПбГТИ (ТУ) Ципановой А. С. и Шевкиной А. Ю. ДТА выполнил Дроздов Е. О. Электретные характеристики модифицированных полимеров исследовали совместно с сотрудниками кафедры технологического образования РГПУ им. А. И. Герцена Рычковым А. А. и Кузнецовым А. Е. Исследование химического состава поверхности композиционных материалов методом РФЭС выполнено на базе центра коллективного пользования уникальным научным оборудованием в области нанотехнологий МФТИ (Москва) Маркеевым А. М. и Лебединским Ю. Ю.

Положения, выносимые на защиту

1. Закономерности изменения электретных свойств фторполимеров и полиолефинов в зависимости от химического состава полимерных матриц и последовательности введения модифицирующих добавок;
2. Взаимосвязь энергетических характеристик и морфологии поверхности полимерных электретов со стабильностью их электретного заряда;
3. Характеристики центров захвата электретного заряда полимерных пленок, обработанных парами $TiCl_4$, $VOCl_3$, PCl_3 ;
4. Фильтрующий материал для очистки газовых сред от наночастиц с улучшенными свойствами на основе ванадийсодержащего ПТФЭ.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность результатов работы определяется воспроизводимостью экспериментальных данных, которую оценивали по 5 параллельным измерениям с последующим расчетом среднеквадратичного отклонения, а также согласованием результатов исследований и данных литературных источников.

Результаты исследований прошли апробацию на 7 научных конференциях, как всероссийских, так и международных, основными из которых являются: Всероссийская конференция с международным участием «Химия твердого тела и функциональные материалы» и XII Всероссийский симпозиум с международным участием «Термодинамика и материаловедение» (г. Санкт-Петербург, 2018), XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (г. Санкт-Петербург, 2019), X и XI Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (г. Москва, 2020 и 2021).

По материалам научно-квалификационной работы опубликовано 12 работ: 4 статьи в научных журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК РФ, тезисы 7 докладов на научных конференциях, 1 патент РФ на изобретение (RU 2748032 C1).

Исследования по тематике диссертации проводились при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-33-90074). Часть исследований свойств композиционных материалов выполнена с использованием оборудования Первого всероссийского инжинирингового центра технологии молекулярного наслаивания СПбГТИ(ТУ) (Соглашение с Минобрнауки России № 075-15-2021-028).

Структура и объем работы

Научно-квалификационная работа состоит из введения, 5 глав, выводов, списка сокращений, использованных в работе, и библиографии. Общий объем работы составляет 157 страниц, включая 15 таблиц и 58 рисунков. Список литературы включает 183 источника.

Содержание работы

Во введении сформулирована научная проблема работы, обоснована актуальность, приведены сведения о научной новизне, теоретической и практической значимости, сформулированы задачи исследования.

В главе 1 представлены данные об электретных полимерных материалах, рассмотрены перспективные материалы для создания электретов, описаны методы получения электретных материалов и регулирования их функциональных свойств.

В главе 2 рассмотрены подходы к обеспечению стабилизации электретного состояния в полимерах с применением объемных и поверхностных способов модификации. По результатам анализа литературных данных сформулирована научная проблема, на решение которой направлена диссертационная работа.

В главе 3 представлены характеристики объектов исследования, использованные установки и методики исследования. В качестве объектов исследования в работе использовали пленки фторполимеров ПТФЭ (Ф4 ЭА, 13 мкм) и П[ТФЭ-ГФП] (Goodfellow, Англия, 50 мкм), и полиолефинов ПП и ПЭВД (Goodfellow, Англия, 50 мкм), а также ПЭТФ (ПЭТ-Э 70х20). Модифицирование полимерных пленок проводили путем обработки их соответствующими реагентами в установке проточного типа. Перечень исходных и синтезированных композитных образцов и их обозначения представлены в таблице 1.

Для исследования синтезированных продуктов использовали методы РФЭС, АСМ, ДТА-ДТГ. Энергетические характеристики полимерных пленок оценивали путем измерения краевых углов смачивания двумя тестовыми жидкостями (вода и глицерин) с последующим расчетом поверхностной энергии и ее полярной и дисперсионной составляющих по методу Фоукса. Электретирование пленок проводили в коронном разряде, стабильность их электретного положительного заряда оценивали по результатам термостимулированной релаксации поверхностного потенциала.

Глава 4 содержит сведения об электретных характеристиках полимерных пленок, обработанных парами галогенидов и воды по методу молекулярного наслаивания. Гипотетические схемы привитых элементоксидных структур представлены на основании анализа литературных данных и проведенных экспериментов (рис. 1).

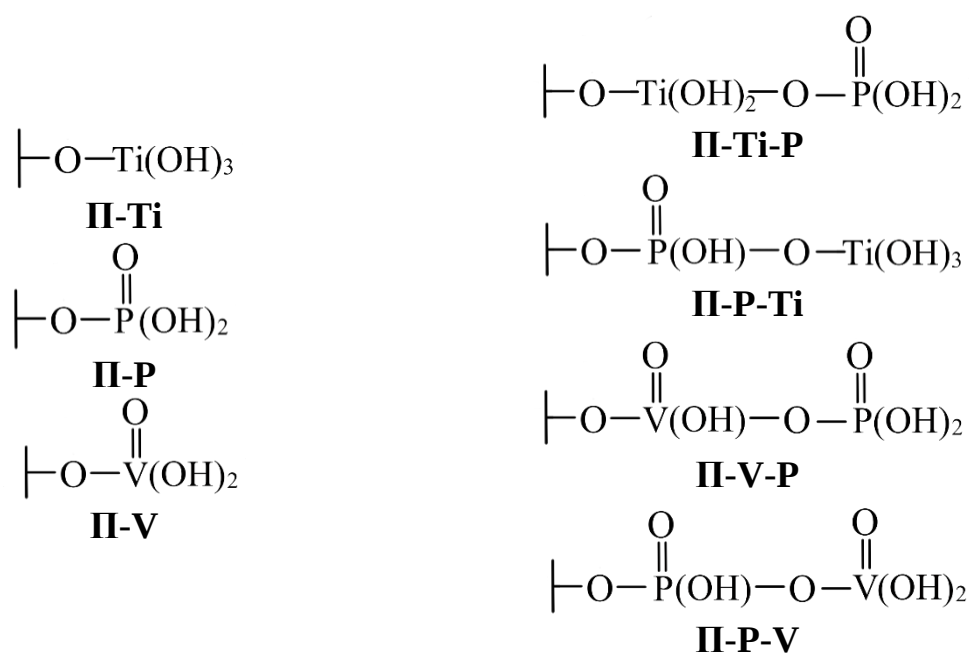


Рисунок 1 – Гипотетические схемы элементоксидных структур на поверхности модифицированных образцов полимерных пленок (П - полимер)

Приведена оценка влияния химического состава поверхности модифицированных полимеров на термостабильность их электретного заряда. Наилучшими электретными характеристиками среди композиционных материалов на основе ПТФЭ и П(ТФЭ-ГФП) обладают пленки ПТФЭ-V и П(ТФЭ-ГФП)-V. Ванадийсодержащие образцы ПП и ПЭВД также являются одними из самых стабильных электретов, однако наиболее стабильное состояние наблюдается у пленки ПП с двухкомпонентной Ti-P-системой на поверхности.

Таблица 1 – Синтезированные образцы на основе полимерных пленок

Полимерный материал (Обозначение образца)					Последовательность обработки
Политетрафторэтилен (ПТФЭ)	Сополимер тетрафторэтилена с гексафторпропиленом [П(ТФЭ-ГФП)]	Полипропилен (ПП)	Полиэтилен высокого давления (ПЭВД)	Полиэтилентерефталат (ПЭТФ)	
ПТФЭ-Ti	[П(ТФЭ-ГФП)]-Ti	ПП-Ti	-	ПЭТФ-Ti	TiCl ₄ и H ₂ O
ПТФЭ-P	[П(ТФЭ-ГФП)]-P	ПП-P	ПЭВД-P	ПЭТФ-P	PCl ₃ и H ₂ O
ПТФЭ-V	[П(ТФЭ-ГФП)]-V	ПП-V	ПЭВД-V	-	VOCl ₃ и H ₂ O
ПТФЭ-Ti-P	[П(ТФЭ-ГФП)]-Ti-P	ПП-Ti-P	-	ПЭТФ-Ti-P	TiCl ₄ и H ₂ O; PCl ₃ и H ₂ O
ПТФЭ-P-Ti	[П(ТФЭ-ГФП)]-P-Ti	ПП-P-Ti	-	ПЭТФ-P-Ti	PCl ₃ и H ₂ O; TiCl ₄ и H ₂ O
ПТФЭ-V-P	[П(ТФЭ-ГФП)]-V-P	ПП-V-P	ПЭВД-V-P	-	VOCl ₃ и H ₂ O; PCl ₃ и H ₂ O
ПТФЭ-P-V	[П(ТФЭ-ГФП)]-P-V	ПП-P-V	ПЭВД-P-V	-	PCl ₃ и H ₂ O; VOCl ₃ и H ₂ O

Примечание: обозначение образцов – политетрафторэтилен (ПТФЭ), сополимер тетрафторэтилена с гексафторпропиленом (П(ТФЭ-ГФП)), полипропилен (ПП), полиэтилен высокого давления (ПЭВД) и полиэтилентерефталат (ПЭТФ), модифицированные одиночными фосфороксидными (-P), титаноксидными (-Ti) и ванадийоксидными (-V) структурами, а также двухкомпонентными титан-фосфорсодержащими (-Ti-P), фосфор-титансодержащими (-P-Ti), ванадий-фосфорсодержащими (-V-P) и фосфор-ванадийсодержащими (-P-V) системами

Сравнение электретных характеристик пленок ПП-Ti-P и ПТФЭ-Ti-P показало, что при одинаковой последовательности обработки соответствующими реагентами для образца ПТФЭ-Ti-P не происходит резкого увеличения стабильности электретного заряда, как у ПП-Ti-P (рис. 2).

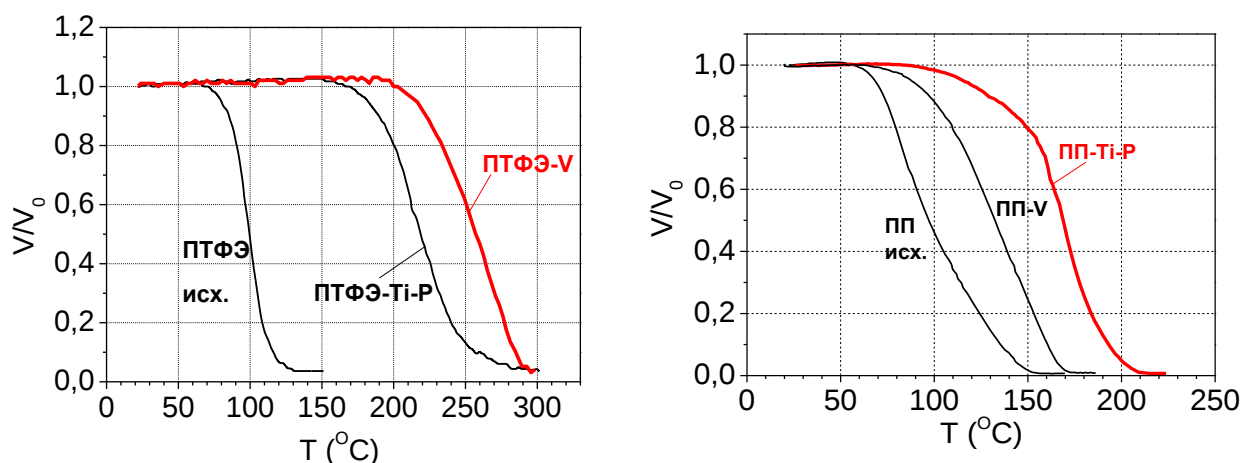


Рисунок 2 – Термостимулированная релаксация поверхностного потенциала пленок фторполимеров и полиолефинов на примере ПТФЭ (А) и ПП (Б)

Показано, что модифицирование поверхности полярного полиэтилентерефталата не оказывает влияния на его электретные свойства.

Глава 5 посвящена физико-химическим исследованиям исходных и модифицированных полимерных электретов. Как следует из данных АСМ, представленных на рис. 3, модифицирование полимеров по-разному влияет на морфологию их поверхности – у модифицированных образцов ПП и ПЭВД изменения морфологии поверхности более заметны, чем у фторсодержащих продуктов. Для двухкомпонентных P-V и V-P систем на ПТФЭ характерно образование областей с латеральными размерами ~ 200 нм и ~ 150 нм соответственно, отличающихся по адгезионным свойствам от поверхности исходной подложки. На поверхности ПЭВД-Р и ПЭВД-V-Р появляются аналогичные выше отмеченным одиночные участки с еще большими размерами. Размеры указанных областей связаны с формированием гидратной оболочки ввиду высокой активности фосфора по отношению к парам воды. Схожие трансформации характерны и для модифицированных образцов полипропилена. Травление полимеров при обработке парами VOCl_3 , предположительно, могло привести к увеличению количества химических дефектов поверхности и увеличению площади аморфной фазы в приповерхностном слое пленок, поэтому концентрация и характер распределения фосфороксидных группировок ПЭВД(ПП)-V-Р отличаются от ПЭВД(ПП)-Р.

Морфология поверхности П(ТФЭ-ГФП) не изменяется после модифицирования.

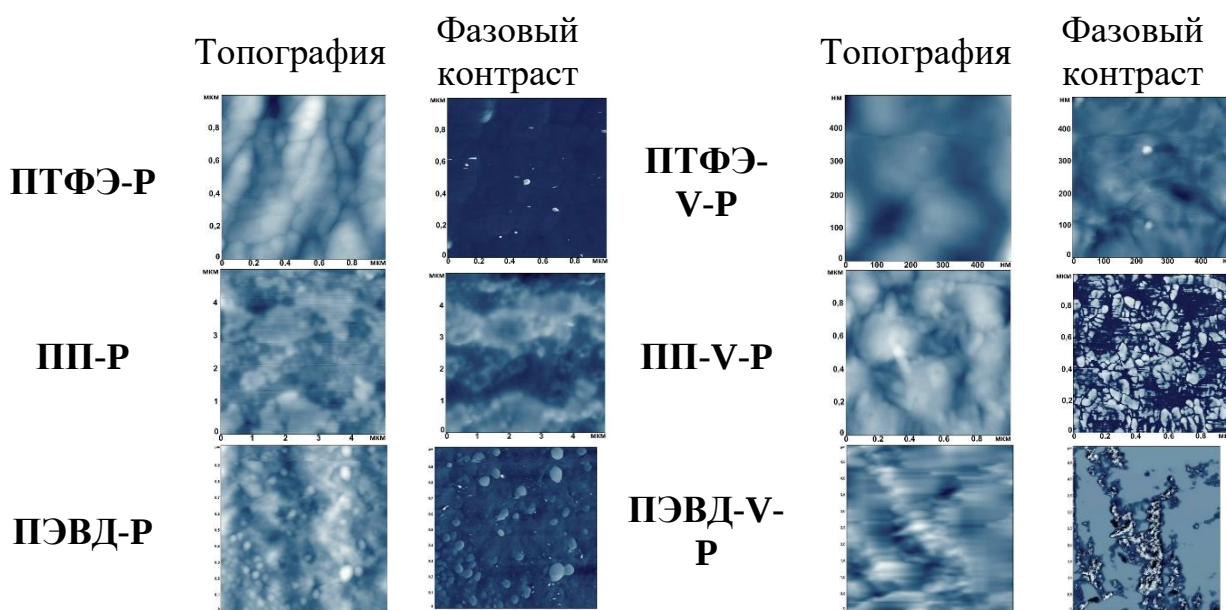


Рисунок 3 – АСМ-реконструкция морфологии поверхности модифицированных пленок ПТФЭ, ПП и ПЭВД

Показано, что модифицирование полимерных пленок приводит к повышению гидрофильности их поверхности, степень которой у ПП и ПЭВД более существенная, чем у ПТФЭ и П(ТФЭ-ГФП). При этом наблюдается общая тенденция у всех рассмотренных полимеров – наибольшей гидрофилизации поверхности способствуют двухкомпонентные системы Ti-P и V-P (таблица 1).

Таблица 1 – Краевые углы смачивания водой поверхности исходной и модифицированных пленок фторполимеров и полиолефинов

Образец	Относительная влажность	
	<5%	75%
	Краевой угол смачивания, θ , °	
ПТФЭ исх.	97,7±1,8	91,3±1,1
ПТФЭ-Ti-P	87,0±1,3	80,4±1,6
ПТФЭ-V-P	86,4±2,1	82,6±1,6
П(ТФЭ-ГФП) исх.	112,2±1,7	109,3±1,2
П(ТФЭ-ГФП)-Ti-P	101,5±1,1	97,9±1,3
П(ТФЭ-ГФП)-V-P	98,8±1,4	96,5±1,7
ПП исх.	90,4±1,0	88,5±1,1
ПП-Ti-P	76,3±2,0	74,1±1,1
ПП-V-P	75,7±1,9	74,8±1,6
ПЭВД исх.	96,9±0,7	98,3±1,2
ПЭВД-V-P	67,2±1,1	65,8±2,0

Установлено, что у композиций ПТФЭ-Ti-P и ПТФЭ-V-P по сравнению с ПТФЭ-P-Ti(V) и ПТФЭ-P существенно возрастает полярная составляющая свободной поверхностной энергии (СЭП) (рис. 4).

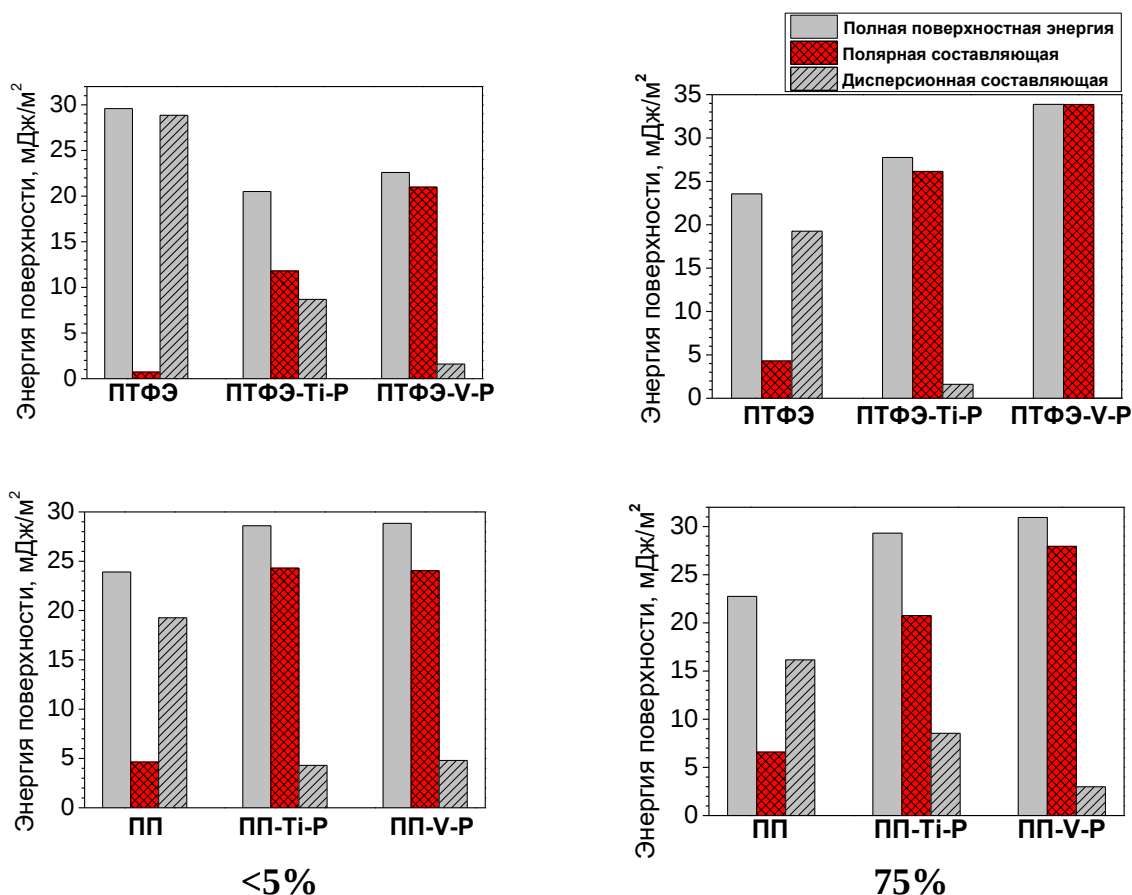


Рисунок 4 – Энергетические характеристики исходных и модифицированных пленок ПТФЭ и ПП при разных значениях относительной влажности среды

Показано, что после предварительной выдержки указанных образцов во влажной воздушной среде полярная составляющая СЭП возрастает по сравнению с продуктами, выдержанными в среде с относительной влажностью <5%. Энергетические характеристики пленок ПП и ПЭВД, напротив, практически не зависят от влажности среды.

Выявлена взаимосвязь между особенностями электретных свойств и СЭП образцов полипропилена и политетрафторэтилена с двухкомпонентной системой Ti-P. Высокая сорбционная активность поверхности ПТФЭ-Ti-P к парам воды приводит к увеличению удельной поверхностной проводимости образца, вследствие чего ухудшаются и его электретные характеристики в отличие от ПП-Ti-P, свойства которого не зависят от влажности среды.

Результаты дифференциально-термического анализа показали, что модифицирование всех рассмотренных полимеров приводит к повышению их термоокислительной стойкости, о которой судили по температуре 50% потери массы.

С применением РФЭС изучен химический состав поверхности модифицированных пленок ПТФЭ и ПП, обладающих наилучшими электретными свойствами (табл. 2 и 3). Обработка полимеров PCl_3 , в отличие от TiCl_4 и VOCl_3 ,

приводит к наиболее заметным изменениям химического состава поверхности образцов, что может быть связано с возможной перестройкой приповерхностного слоя пленок и частичной диффузией хлорида в их объем.

Таблица 2 – Химический состав поверхности модифицированных образцов ПТФЭ

Образец	Концентрация химического элемента, ат. %					
	C	F	O	Ti	P	V
ПТФЭ исх.	41,2	58,8	-	-	-	-
ПТФЭ-Ti	40,09	55,33	3,97	0,62	-	-
ПТФЭ-P	30,95	9,96	34,69	-	4,98	-
ПТФЭ-V	35,96	61,80	2,24	-	-	<0,60
ПТФЭ-Ti-P	19,18	-	54,58	8,96	13,92	-
ПТФЭ-P-Ti	41,02	42,45	12,35	4,17	<0,6	-
ПТФЭ-V-P	34,20	10,85	35,81	-	2,78	2,41
ПТФЭ-P-V	23,03	12,15	37,89	-	4,85	3,64

Таблица 3 – Химический состав поверхности модифицированных образцов ПП

Образец	Концентрация химического элемента-модификатора, ат. %				
	C	O	Ti	P	V
ПП исх.	97,3	2,7	-	-	-
ПП-Ti	42,76	41,96	15,28	-	-
ПП-P	82,46	14,70	-	2,84	-
ПП-V	65,35	26,46	-	-	8,19
ПП-Ti-P	78,47	14,44	3,00	4,09	-
ПП-P-Ti	40,98	42,88	16,14	<0,60	-
ПП-V-P	50,20	36,97	-	4,22	8,61
ПП-P-V	55,74	34,18	-	4,04	6,04

Следует отметить, что определяющее влияние на изменение химического состава поверхности пленок с двухкомпонентными системами оказывает элемент-модификатор, который вводится вторым.

Анализ энергетических характеристик центров захвата заряда полимерных электретов позволил определить, что ловушки с самыми высокими значениями энергии активации относятся к ванадийсодержащим центрам на поверхности полимерных пленок и к двухкомпонентным системам Ti-P на всех пленках (рис. 5).

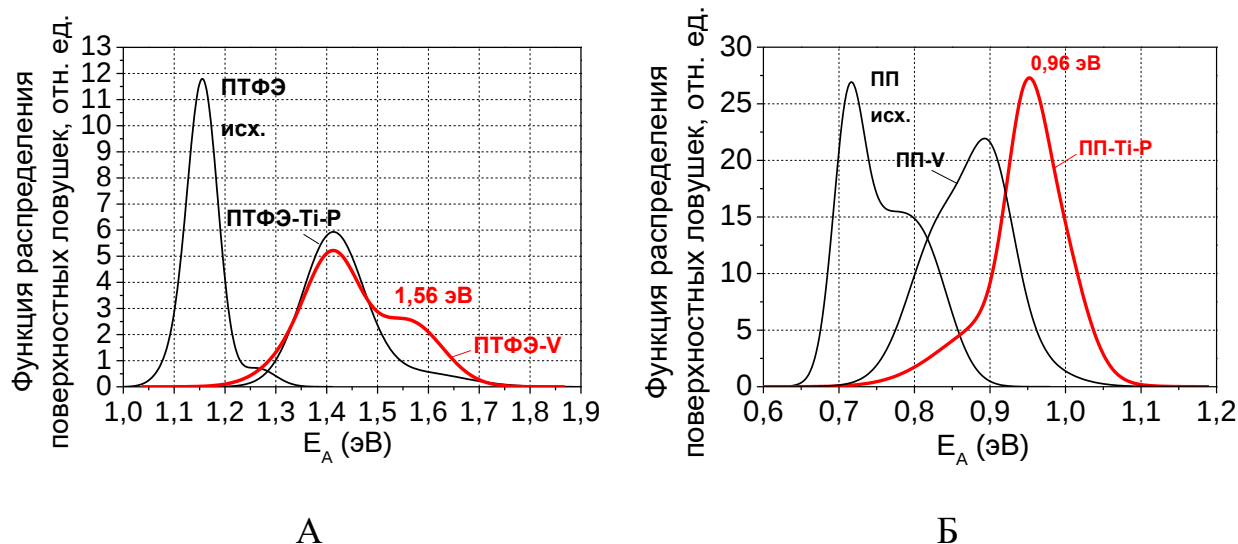


Рисунок 5 – Энергетические спектры центров захвата заряда пленок фторполимеров и полиолефинов на примере ПТФЭ (А) и ПП (Б)

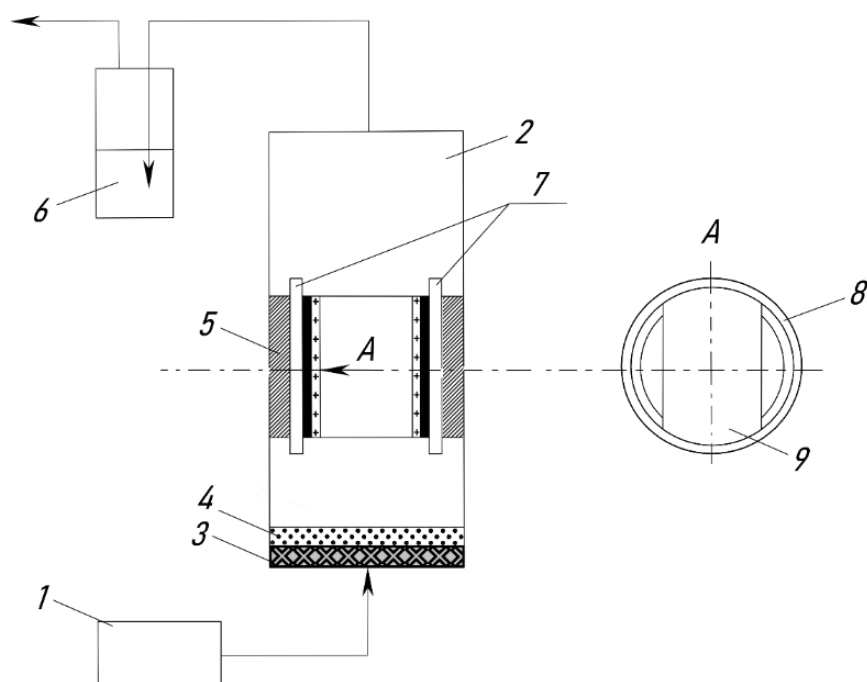
Исследована эффективность очистки воздуха от высокодисперсных частиц аэросила на установке, в которой в качестве фильтрующего материала использовали электретную пленку ПТФЭ-V (рис. 6).

Искусственную запыленность воздуха создавали с помощью аэросила с диаметром частиц $\delta = 10-40$ нм (4). Во избежание попадания частиц аэросила в воздухопровод нижняя часть корпуса фильтра была проложена стеклотканью (3). Подачу воздуха в электретный фильтр и распыление аэросила осуществляли с помощью компрессора (1). На выходе частицы аэросила, не захваченные фильтрующим материалом, улавливались в барботере с водой (6). Количество уловленной пыли определяли по разнице массы пленки до и после пропускания запыленного воздуха.

Электретный фильтр на основе пленки ПТФЭ-V обладает практически в два раза большей эффективностью и пылеемкостью по сравнению с немодифицированным образцом (табл. 4).

Таблица 4 - Результаты испытаний экспериментальной модели электретного фильтра

Фильтрующий материал	Масса уловленной пыли (G_y), г	Эффективность фильтра (η), %	Пылеемкость фильтра (Π), г/м ²
ПТФЭ исх.	0,0142±0,008	14,2	7,3
ПТФЭ-V	0,0276±0,004	27,6	14,2



1 – компрессор; 2 – корпус фильтра; 3 – стеклоткань; 4 – аэросил; 5 – держатель электретоного фильтра; 6 – барботер; 7 – фильтрующая ячейка; 8 – алюминиевые разъемные кольца; 9 – фильтрующий материал.

Рисунок 6 – Схема экспериментальной модели электретоного воздушного фильтра

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Осуществлен синтез гибридных органо-неорганических композиций путем обработки пленок фторполимеров (ПТФЭ, П(ТФЭ-ГФП)), полиолефинов (ПП, ПЭВД) и ПЭТФ по заданной программе парами реагентов из ряда TiCl_4 , VOCl_3 , PCl_3 и H_2O для получения образцов с одно- и двухкомпонентными оксидными добавками и осуществлены их комплексные исследования, позволившие выявить закономерности в изменении электретоных свойств материалов во взаимосвязи с химической природой полимерной матрицы, видом и последовательностью введения элементоксидной добавки, морфологическими, энергетическими характеристиками поверхности синтезированных продуктов.

2. Показано, что титан- и ванадийсодержащие образцы пленок ПТФЭ, П(ТФЭ-ГФП), ПП и ПЭВД, в том числе, в сочетании с фосфорсодержащими оксидными добавками, обладают наиболее высокой стабильностью электретоного состояния. Для фторполимеров с титан- и ванадийсодержащими добавками температура начала спада и полуспада ($V/V_0 = 0,5$) возрастают по сравнению с немодифицированным образцом на 20-105 и 60-137°C соответственно; для полиолефинов аналогичные наилучшие характеристики наблюдаются, преимущественно, у двухкомпонентных образцов ПП-Ti-P, ПП-V-P, ПП-P-V, ПЭВД-V-P, а также у однокомпонентного ПП-V, возрастая на 5-20 и 40-130°C соответственно.

Обработка использованными в работе реагентами пленок ПЭТФ, практически, не приводит к улучшению стабильности электретного состояния.

3. По данным АСМ установлено, что наиболее заметные изменения морфологии поверхности модифицированных пленок фторполимеров и полиолефинов отмечены у образцов с ванадий- и фосфорсодержащими моно- и двухкомпонентными системами – для них характерно образование на поверхности областей с адгезионными характеристиками, отличными от свойств немодифицированных полимерных пленок. Высказано предположение о том, что области с иной адгезией на поверхности образцов с системами Р, V-Р и Ti-Р представляют собой комплексы указанных центров с адсорбированной влагой.

4. Установлено влияние титаноксидных и ванадийоксидных группировок в составе двухкомпонентных систем на энергетические характеристики полимеров, проявляющиеся при разной последовательности обработки матриц парами TiCl_4 (VOCl_3)/ $\text{H}_2\text{O}/\text{PCl}_3/\text{H}_2\text{O}$. Выявлено закономерное возрастание полярной составляющей поверхностной энергии для ПТФЭ, П(ТФЭ-ГФП), ПП и ПЭВД, обработанных тетрахлоридом титана, трихлоридом фосфора и оксохлоридом ванадия. Пленки фторполимеров и полиолефинов с двухкомпонентными титан(ванадий)-фосфорсодержащими системами на поверхности характеризуются наибольшими значениями полярной составляющей свободной поверхностной энергии.

Установлена взаимосвязь между особенностями электретных свойств и поверхностной энергией образцов полипропилена и политетрафторэтилена с двухкомпонентной системой Ti-Р. После выдержки во влажной среде у образца ПТФЭ-Ti-Р происходит существенное возрастание полярной компоненты в составе поверхностной энергии, что может быть связано с присоединением молекул воды к атомам фосфора в составе двухкомпонентных систем. Сорбированные молекулы воды, в свою очередь, увеличивают удельную поверхностную проводимость и ухудшают электретные характеристики образца. Энергетические характеристики образцов ПП, в отличие от ПТФЭ, практически не зависят от относительной влажности среды. Предположительно, при контакте с влажной средой сорбция воды на атомах фосфора в образце ПП-Ti-Р меньше, поэтому физически сорбированные молекулы воды на поверхности ПП-Ti-Р не оказывают существенного влияния на его удельную поверхностную проводимость и не препятствуют эффективному удержанию электретного заряда на поверхности образца.

5. Исследование химического состава поверхности модифицированных пленок ПТФЭ и ПП показало, что обработка поверхности трихлоридом фосфора, в отличие от TiCl_4 и VOCl_3 , приводит не только к изменению химического состава поверхности полимеров, но и к изменению соотношения элементов в составе самих полимерных матриц. На основании

данных РФЭС высказано предположение о перестройке приповерхностного слоя полимерных пленок в процессе синтеза элементоксидных структур.

6. Наиболее высокоэнергетическими центрами захвата заряда для всех электретов на основе фторполимеров и полиолефинов являются ловушки, связанные с ванадийоксидными структурами и с двухкомпонентными системами Р-Ti и Ti-Р. Установлено, что для полипропилена самыми высокими значениями E_A обладают центры захвата заряда, связанные с двухкомпонентной Ti-Р-системой (образец ПП-Ti-Р), при этом для электретов на основе ПТФЭ наиболее высокоэнергетическими являются ловушки электретного заряда, связанные с ванадийсодержащими группами. Данные энергетических спектров ловушек согласуются с различиями в термостабильности электретного заряда ПТФЭ-Ti-Р и ПП-Ti-Р и особенностями энергетических характеристик данных образцов.

7. Испытания электретного фильтра в составе лабораторной установки для улавливания пылевидных частиц из воздушного потока показали, что применение пленок ПТФЭ-V по сравнению с немодифицированным образцом позволяет повысить эффективность и пылеемкость устройства, практически, в два раза.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Радюк (Новожилова), Е. А. Синтез элементоксидных структур на поверхности полимерных пленок методом молекулярного наслаивания и их электретные характеристики / Е. А. Радюк, Е. А. Соснов, А. А. Малыгин [и др.] // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения – 2018. – Т. 18. – №1. – С. 24-27.
2. Радюк (Новожилова), Е. А. Свойства пленок политетрафторэтилена, модифицированных титан- и фосфороксидными структурами / Е. А. Радюк, Е. А. Соснов, А. А. Малыгин [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2019. – Т. 92. – № 8. – С.1036-1942.
3. Патент 2748032 Российская Федерация, МПК H01G 7/02, B82B 3/00, B82Y 40/00. Способ изготовления электретного материала на основе фторполимера : № 2020133240 : заявл. 08. 10. 2020 : опубл. 19. 05. 2021. Новожилова Е. А., Малыгин А. А., Рычков А. А., Кузнецов А. Е. – 6 с.
4. Новожилова, Е. А. Электретные материалы на основе фторполимеров, модифицированных ванадий- и фосфорсодержащими структурами / Е. А. Новожилова, А. А. Малыгин [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2021. – Т.94. – № 6. – С.767-777.
5. Корсакова, К. А. Энергетические характеристики поверхности пленок полипропилена и политетрафторэтилена, модифицированных элементоксидными наноструктурами / К. А. Корсакова, Е. А. Новожилова, А. А. Малыгин // Известия СПбГТИ(ТУ). – 2021. – № 57 (83). – С. 39-45.
6. Радюк (Новожилова), Е. А. Синтез и исследование энергетических характеристик поверхности двухкомпонентных элементоксидных систем на

- основе ПТФЭ / Е. А. Радюк, Е. П. Куртинова, А. А. Малыгин // Сборник тезисов VIII научно-технической конференции «Неделя науки – 2018». – 2018. – С. 307.
7. Радюк (Новожилова), Е. А. История открытия и исследования электретных материалов / Е. А. Радюк // Сборник тезисов VIII научно-технической конференции «Неделя науки – 2018». – 2018. – С. 333.
 8. Радюк (Новожилова), Е. А. Синтез и исследование устойчивости двухкомпонентных элементоксидных электретов на основе ПТФЭ / Е. А. Радюк, А. А. Малыгин // Тезисы докладов всероссийской конференции с международным участием «Химия твердого тела и функциональные материалы» и XII Всероссийского симпозиума с международным участием «Термодинамика и материаловедение». – 2018. – С. 298.
 9. Радюк (Новожилова), Е. А. Функциональные свойства пленок политетрафторэтилена, модифицированных фосфор- и ванадийоксидными наноструктурами // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Санкт-Петербург, 9 - 13 сентября 2019. Тезисы докладов в 6 т. – 2019. – Т. 26. – С. 393.
 10. Радюк (Новожилова), Е. А. Гибридные органо-неорганические материалы для создания электретов / Е. А. Радюк, А. А. Малыгин, А. А. Рычков [и др.] // X Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: Тезисы докладов конференции. – 2020. – С. 75.
 11. Новожилова, Е. А. Электретные материалы на основе полиэтилена высокого давления, модифицированного фосфор- и ванадийсодержащими структурами / Е. А. Новожилова, А. А. Малыгин, А. А. Рычков [и др.] // XI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: Тезисы докладов конференции. – СПб, 2021 – С. 51.
 12. Корсакова, К. А. Регулирование энергетических свойств поверхности полимеров методом молекулярного наслаивания / К. А. Корсакова, Е. А. Новожилова // Сборник тезисов XI научно-технической конференции «Неделя науки – 2021». – СПб, 2021 – С. 139.