

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)»

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

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор,
Малыгин Анатолий Алексеевич

Санкт-Петербург – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР.....	14
1 Электретный эффект в полимерных пленочных материалах	14
1.1 Полимерные электретные материалы: создание, свойства и области применения.....	14
1.1.1 Виды электретов, методы их получения и стабилизации свойств	14
1.1.2 Роль поверхности твердого тела в формировании и сохранении заряженного состояния	17
1.1.3 Области применения электретных полимерных материалов.....	20
1.2 Перспективные полимерные материалы для создания электретов и их основные структурно-химические характеристики	21
1.2.1 Получение и свойства фторполимеров и полиолефинов ...	21
1.2.2 Химический состав поверхности и структурные характеристики пленок на основе фторполимеров и полиолефинов	30
2 Основные подходы к повышению стабильности электретного состояния полимерных пленочных материалов	34
2.1 Объемные и поверхностные способы стабилизации электретного состояния полимерных пленок.....	34
2.2 Повышение стабильности электретного состояния с применением метода молекулярного наслаивания.....	39
2.2.1 Принципы метода молекулярного наслаивания и их использование при модифицировании поверхности полимерных пленок.....	39
2.2.2 Регулирование электретных характеристик полимеров с применением процесса молекулярного наслаивания	44
ВЫВОДЫ ПО АНАЛИТИЧЕСКОМУ ОБЗОРУ.....	48

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	50
3 Характеристики исходных материалов, установок и методов исследования.....	50
3.1 Обоснование выбора и характеристики объектов исследования и описание установки для их модифицирования.....	50
3.2 Методы исследования исходных и модифицированных полимерных пленок.....	54
3.2.1 АСМ-характеристики и исследование химического состава полимеров методом РФЭС	54
3.2.2 Термоокислительные свойства и энергетические характеристики поверхности полимерных композиций.....	55
3.2.3 Исследование электретного состояния полимерных пленок методом термостимулированной релаксации поверхностного потенциала.....	57
4 Синтез и электретные характеристики образцов полимерных пленок, обработанных парами галогенидов титана, фосфора и ванадия.....	60
4.1 Модифицированные полимерные композиционные материалы.....	60
4.2 Термостабильность электретного состояния исходных и модифицированных полимерных пленок.....	63
5 Физико-химические исследования модифицированных электретных полимеров.....	75
5.1 Морфология поверхности синтезированных образцов полимерных пленок.....	75
5.2 Энергетические характеристики поверхности модифицированных продуктов.....	84
5.3 Термогравиметрические исследования полимерных пленок с элементоксидными структурами на поверхности.....	98

5.4 Химический состав поверхности продуктов взаимодействия полимерных матриц с галогенидами титана, фосфора и ванадия.....	104
5.5 Анализ энергетических ловушек на поверхности полимерных композиций разного состава.....	114
5.6 Электрофильтрующие характеристики полимерного электрета при очистке газовых сред от наночастиц.....	124
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	129
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	132
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	133
ПРИЛОЖЕНИЕ А.....	154
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	155

ВВЕДЕНИЕ

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 "остовной" 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 элементоксидными 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 элементоксидных 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 элементооксидными 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 электретоного 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).

АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

1. Электретный эффект в полимерных пленочных материалах

1.1. Полимерные электретные материалы: создание, свойства и области применения

1.1.1 Виды электретов, методы их получения и стабилизации свойств

Электретом называется диэлектрик, способный к заряджению или поляризации под действием внешнего электрического поля, длительное время сохраняющий заряд или поляризованное состояние после снятия внешнего воздействия, и создающий в окружающем пространстве квазипостоянное электрическое поле [1].

Существует три основных механизма возникновения электретного состояния в диэлектриках – дипольная поляризация, объемно-зарядовая поляризация и привнесение носителей заряда извне (рис. 1). На то, какой именно механизм будет задействован, влияет состав и структура диэлектрического материала и метод его электретирования [2].

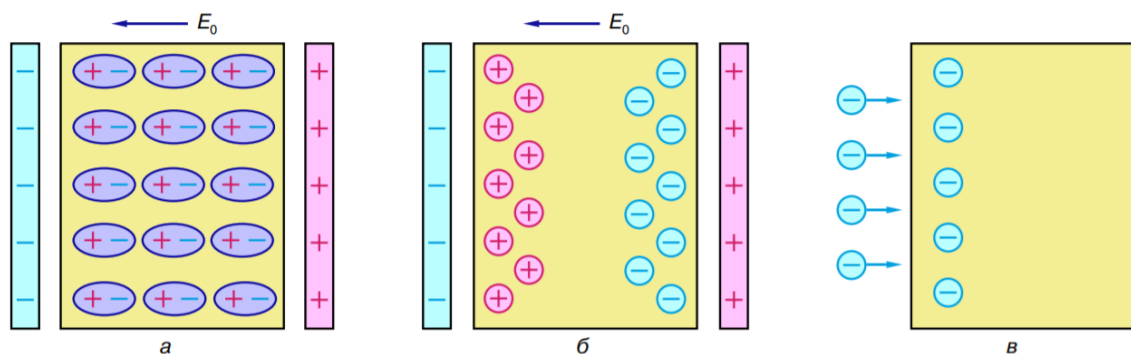


Рисунок 1 – Основные механизмы образования электретного состояния

диэлектрика: а – дипольная поляризация; б – объемно-зарядовая
поляризация; в – сообщение заряда извне

Электретное состояние в диэлектриках может возникать в результате действия на него электрического поля, нагрева, освещения, облучения, трения, механической деформации, лазерного излучения, а также комбинаций данных способов воздействия [3]. Метод термоэлектретирования предполагает помещение диэлектрика в электрическое поле при повышенной температуре с последующим охлаждением в этом поле. При повышенных температурах межмолекулярные связи в диэлектрике ослабевают и полярные молекулы ориентируются под действием поляризующего электрического поля (рис. 2). Таким образом, заранее предполагается, что этот метод целесообразно применять при получении электретов из полярных диэлектриков, когда определяющим видом поляризации является дипольная поляризация [4]. Электреты, полученные методом термоэлектретирования, обладают гетерозарядом – зарядом, противоположным по знаку заряду приложенного электрического поля.

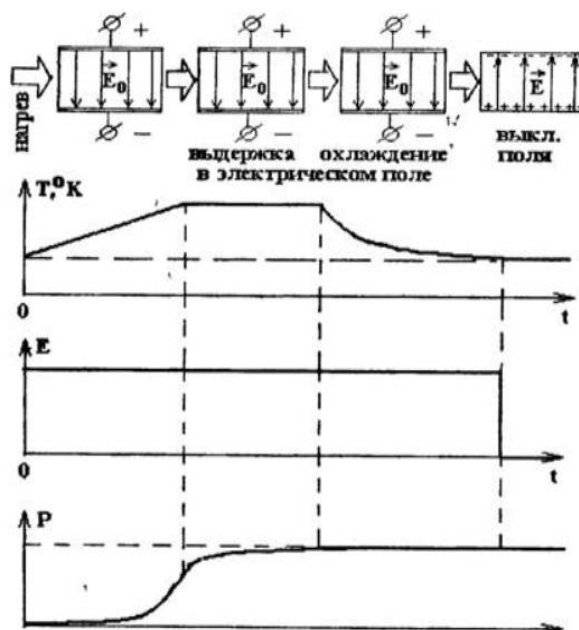


Рисунок 2 – Схема получения термоэлектрета

Чаще всего в практических целях используются электреты с избыточным внедренным зарядом. В данном случае электретирование сводится к внедрению в электронейтральный неполярный образец носителей отрицательного заряда, либо отрыву электронов от молекул образца, в результате которого он приобретает нескомпенсированный отрицательный или положительный заряд. Это может происходить при трении (трибоэлектреты), при облучении потоком электронов, протонов, положительных или отрицательных ионов, воздействии электрических разрядов [5]. Целесообразно выделить два наиболее распространенных метода электретирования, основанных на механизме внедрения зарядов извне – облучение электронным пучком и коронный разряд. Метод электретирования электронным пучком основан на инъекции электронов внутрь диэлектрика с образованием отрицательно заряженных слоев [6]. Преимуществом метода электризации электронными пучками является то, что он позволяет полностью контролировать глубину проникновения зарядов, их распределение по поверхности и плотности заряда, но в то же время метод требует дорогостоящей аппаратуры и сложен в исполнении. Наиболее широко используется для электретирования диэлектриков коронный разряд, в результате которого получают короноэлектреты. В основе метода коронного разряда лежит перенос заряда из области электрического разряда в воздушном зазоре на поверхность материала. Ионы либо передают свой заряд диэлектрику (передача гомозаряда – совпадающего по знаку с зарядом приложенного электрического поля), либо проникают в приповерхностный слой диэлектрика и фиксируются центрами захвата зарядов (рис. 3) [7].

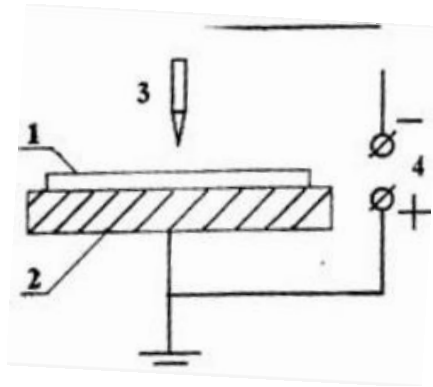


Рисунок 3 – Электретирование коронным разрядом: 1 – полимерный диэлектрик; 2 – металлический электрод (катод); 3 – игольчатый электрод (анод); 4 – источник высокого напряжения.

Метод электретирования полимерных диэлектриков с помощью коронного разряда наиболее распространен из-за простоты и низкой стоимости оборудования, высоких скоростей заряжения и возможности контроля величины поверхностного потенциала, сообщаемого поверхности диэлектрика [8], и большая часть исследований природы электретного эффекта в полимерах сконцентрирована на короноэлектретах.

1.1.2 Роль поверхности твердого тела в формировании и сохранении заряженного состояния

Стабильность электретного состояния в полимерных диэлектриках, определяемая длительностью сохранения заряда, зависит, в значительной степени, от энергетических характеристик центров захвата заряда на поверхности (т. н. ловушки). В качестве ловушек могут выступать различные поверхностные дефекты материала, способные удерживать заряд (рис. 4).

С точки зрения зонной теории каждой ловушке соответствует определенный энергетический уровень, лежащий в запрещенной зоне диэлектрика, причем достаточно удаленный от нижних значений зоны проводимости или верхних значений валентной зоны. Если энергетический

«зазор» составляет менее 1 эВ, ловушка считается низкоэнергетической, а при значениях «зазора» более 1 эВ – высокоэнергетической. Энергетическая емкость ловушки определяется ее энергией активации (E_a) – минимальной энергией, которую необходимо сообщить носителю заряда, находящемуся в ловушке, для его перехода в зону проводимости [9]. Ловушки положительных или отрицательных носителей заряда могут представлять собой примесные атомы, вакансии, отдельные функциональные группы, имеющие сродство к электрону или дырке. Для носителей заряда ионной природы ловушками могут служить полости между макромолекулами в аморфных полимерах и аморфных прослойках частично кристаллических полимеров, дефекты кристаллических областей. Природа ловушек в полимерных материалах и их дифференцирование по значениям энергии активации до конца не выяснены [10].

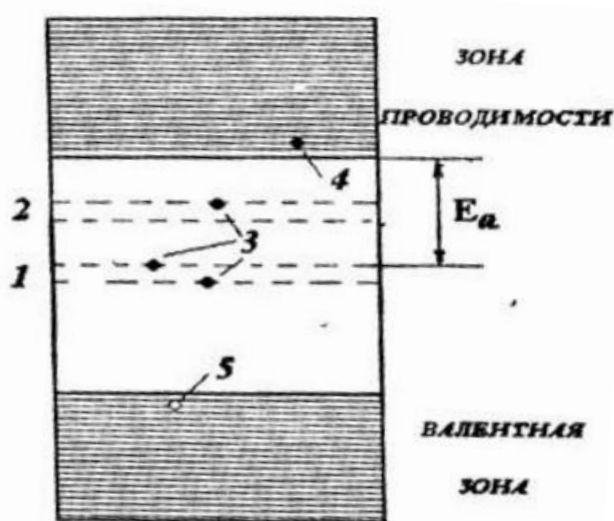


Рисунок 4 – Уровни ловушек в запрещенной зоне диэлектрика: 1 – высокоэнергетические ловушки; 2 – низкоэнергетические ловушки, 3 – носители заряда на ловушке; 4 – свободный электрон в зоне проводимости; 5 – свободная вакансия в валентной зоне [3].

На релаксацию электретного заряда в полимерных диэлектриках оказывает влияние множество факторов, но основной вклад в релаксационные процессы вносят параметры центров захвата заряда. Известно, что гомозаряд, формирующийся в процессе получения электретов, в основном накапливается в ловушках, находящихся в приповерхностных слоях полимерных диэлектриков [11]. В процессах релаксации полимерных электретов одной из важных характеристик является подвижность носителей заряда [12], напрямую связанная с плотностью упаковки полимера – чем выше плотность упаковки, тем менее подвижны носители заряда, что затрудняет процесс их освобождения из ловушек [13]. Кроме того, на скорость релаксации оказывают влияние и значения энергии активации поверхностных ловушек – чем выше их энергия активации, тем эффективнее удержание заряда на таких центрах захвата [14-16].

Рассматривая электретные материалы на основе полярных полимеров, следует выделить полиметилметакрилат (ПММА), ПЭТФ и поливинилхлорид (ПВХ). Установлено, что наиболее подходящим способом создания электретного заряда в данных полимерах является термоэлектретирование, а основную роль при этом играет дипольно-радикальная поляризация. В зависимости от условий, электреты из ПММА, ПЭТФ и ПВХ могут иметь очень устойчивый как гетерозаряд, так и гомозаряд [17-19].

В процессе изучения электретных свойств неполярных полимеров были получены электреты из полистирола (ПС), ПТФЭ, ПП. Известно, что электреты из неполярных полимеров, в целом, более стабильны, чем полученные из полярных полимерных материалов [3]. Отдельно стоит отметить ПЭВД, широко использующийся в современной физике электретов как модельный объект. Обладая сравнительно неплохой стабильностью неравновесного гомозаряда и коммерческой привлекательностью, данный полимер перспективен для широкого практического использования и в указанном направлении [20].

Наилучшими электретными характеристиками обладают фторполимеры, и, в частности, ПТФЭ, ввиду их исключительных диэлектрических свойств – поверхностная плотность заряда на пленках из фторполимеров способна сохраняться неизменной в течение нескольких лет. Кроме того, было установлено, что в условиях большой влажности пленочные электреты из ПТФЭ так же являются самыми стабильными [14].

1.1.3 Области применения электретных полимерных материалов

Полимерные электретные материалы широко используются для создания акустических преобразователей, например, электретных микрофонов [21]. Кроме того, на основе электретов изготавливаются электретные воздушные фильтры [22-28] и электромеханические преобразователи – звукопередатчики, сенсорные переключатели, ударные датчики и т. д. Полимерные электреты используются в электрических генераторах, фильтрах, элементах узлов трения и герметизации, антикоррозионных покрытиях [29]. Процессы создания или релаксации электретного состояния нашли свое применение в электрофотографии (ксерографии), электростатической записи информации, электретной дозиметрии. Кроме того, электретный эффект используется и в медицине для создания искусственных сосудов [30]. Многие ткани живых организмов тоже находятся в электретном состоянии, то есть, являются биоэлектретами [2].

Одно из направлений применения полимерных материалов, постепенно развивающееся с сороковых годов прошлого века, а именно – производство электретных фильтров для очистки воздуха [31-33]. Перспективность применения таких фильтров обусловлена увеличенным сроком их эксплуатации и относительной легкостью регенерации фильтрующего полимерного материала. Первыми фильтрующими элементами, имеющими в составе полимерный электрет, были фильтры Петрянова, представляющие собой слои синтетических волокон, нанесенных на марлевую подложку. Для

изготовления таких фильтров использовали, в основном, хлорированный поливинилхлорид [22]. В настоящее время перечень полимерных материалов, из которых изготавливают электретные воздушные фильтры, постоянно расширяется – известны электретные фильтры на основе ПММА [23], ПТФЭ и П(ТФЭ-ГФП) [24], исследованы перспективы использования ПЭВД для создания электретных фильтрующих элементов и способы их регенерации [25]. Электретные фильтры также изготавливаются на основе немодифицированного [26] и фторированного ПП [27] и ПЭТФ [28].

Главным параметром, влияющим на перспективность использования того или иного полимерного материала в качестве электретного фильтрующего элемента, является стабильность его электретного заряда.

1.2. Перспективные полимерные материалы для создания электретов и их основные структурно-химические характеристики

1.2.1 Получение и свойства фторполимеров и полиолефинов

Политетрафторэтилен (ПТФЭ) – неполярный карбоцепной полимер тетрафторэтилена. В настоящее время для получения ПТФЭ наиболее распространен метод суспензионной полимеризации [34]. Данный полимер обладает уникальным комплексом свойств, которые определяются в первую очередь спецификой атома фтора, строением и структурой высокомолекулярного высококристаллического ПТФЭ. Молекула ПТФЭ в кристаллическом состоянии имеет форму спирали (рис. 5).

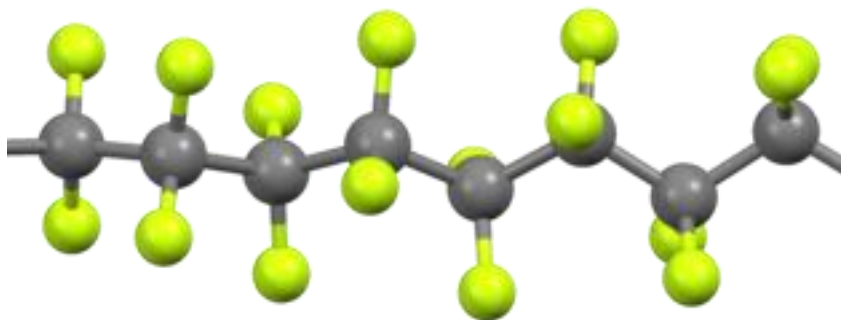


Рисунок 5 – Модель макромолекулы ПТФЭ (● – атомы углерода; ● – атомы фтора)

Такая форма обусловлена тем, что атомы фтора, имеющие большой ван-дер-ваальсов радиус, не укладываются на длине $2,54 \text{ \AA}$, соответствующей расстоянию между двумя атомами углерода, разделенными третьим атомом. Поворот каждой связи $\text{C} - \text{C}$ от плоского расположения на $\sim 17^\circ$ увеличивает это расстояние до $2,7 \text{ \AA}$, что близко к удвоенному ван-дер-ваальсову радиусу атома фтора ($2,8 \text{ \AA}$). Угол между связями $\text{C} - \text{C}$ составляет 116° .

Энергия диссоциации связи $\text{C} - \text{F}$, равная 460 кДж/моль , предопределяет высокую температуру деструкции линейного ПТФЭ – 400°C и выше. Степень кристалличности ПТФЭ непосредственно после полимеризации очень высокая (93-98%). Температура плавления кристаллической фазы такого полимера составляет 342°C (на 15°C выше температуры плавления образцов, хоть раз подвергавшихся спеканию). Степень кристалличности спечённого ПТФЭ колеблется от 50 до 70% и зависит как от молекулярной массы, так и от скорости охлаждения образцов. При повторном спекании температура плавления ПТФЭ уже не меняется. При быстром охлаждении («закалка») получают образцы с минимальной степенью кристалличности. У эмульсионного ПТФЭ степень кристалличности спечённых образцов достигает 70–85 %. Максимальная скорость кристаллизации наблюдается при $310\text{--}315^\circ\text{C}$ [35-38].

ПТФЭ обладает высокой химической стойкостью ввиду того, что связь фтор-углерод является одной из самых прочных для органических

соединений [39]. Он является хорошим диэлектриком (диэлектрическая проницаемость при частоте электрического поля 10^6 Гц – 1,9-2,2) [40], также известен своими антифрикционными свойствами и гидрофобностью, невысокой адгезией к металлам и другим материалам и сравнительно низкими значениями свободной энергии поверхности (~ 15 -20 мДж/м²) [41].

Сополимер тетрафторэтилена с гексафторпропиленом (П(ТФЭ-ГФП)) получают сополимеризацией тетрафторэтилена и гексафторпропилена в водной среде с инициаторами персульфатом аммония и перекисью бистрихлорацетила, растворенной в трихлорфторметане при низкой температуре под умеренным давлением [42]. Также используют способ свободнорадикальной сополимеризации газообразных мономеров в водной среде с инициатором персульфатом калия при 90-100°C и давлении 3-5 МПа для получения высокомолекулярного сополимера [43].

Промышленный П(ТФЭ-ГФП) содержит не более 15-20% (мол.) гексафторпропилена, однако, в последнее время используется и сополимер с более высоким содержанием ГФП (более 30-40% мол.). П(ТФЭ-ГФП) имеет кристаллическую структуру. В отличие от ПТФЭ, кристаллические переходы сополимера сдвигаются в область значительно более низких температур или не появляются – например, переходы первого порядка, характерные для ПТФЭ при 19 и 327°C, для П(ТФЭ-ГФП) сдвигаются в область температур - 85 и 275°C соответственно [44]. Степень кристалличности сополимеров ТФЭ-ГФП, температуры плавления их кристаллитов и стеклования аморфной фазы зависят от содержания ГФП в сополимере и снижаются с увеличением его концентрации.

Сополимер тетрафторэтилена с гексафторпропиленом представляет собой продукт, который обладает комплексом характеристик, схожих со свойствами ПТФЭ, например, высокими химической и термоокислительной стойкостью, сравнительно низкими значениями поверхностной энергии [45] и диэлектрической проницаемости ($\epsilon = 2,1$ при частоте электрического поля 10^6 Гц) [46]. Сополимер тетрафторэтилена с гексафторпропиленом обладает

длительной теплостойкостью при повышенных температурах [47]. П(ТФЭ-ГФП) нерастворим ни в одном из известных растворителей и устойчив ко всем химическим реагентам при повышенных температуре и давлении. Кроме того, сополимер не подвержен набуханию в концентрированных кислотах, окислителях и щелочах, а проницаемость газов и жидкостей через пленку П(ТФЭ-ГФП) незначительна [42, 43]. Как и ПТФЭ, сополимер ТФЭ-ГФП способен длительное время сохранять электрический заряд в отсутствие электрического поля (т. е. проявлять электретенные свойства) [48]. В настоящее время ПТФЭ и П(ТФЭ-ГФП) являются одними из самых перспективных полимерных материалов для создания электретов на их основе [49].

Полипропилен (ПП) является прочным и жестким неполярным кристаллическим термопластичным полимером, относится к семейству полиолефинов и находит широкое применение наряду со фторполимерами. В настоящее время полипропилен в промышленном масштабе получают методом полимеризации мономера (C_3H_6) в присутствии катализаторов Циглера-Натта и металлоценовых катализаторов [50]. В процессе полимеризации возможно образование трех типов структур цепей ПП в зависимости от расположения метильных заместителей: атактический ПП (аПП), характеризующийся хаотичным расположением метильных групп вдоль молекулярной цепи; изотактический ПП (иПП) с метильными группами, расположенными с одной стороны относительно углеродной цепи; синдиотактический ПП (сПП), в котором метильные группы располагаются чередующимся образом относительно углеродной цепи [51-53]. Атактический полипропилен является побочным продуктом производства полипропилена и практически не применяется в промышленности [54], наиболее распространен изотактический ПП. Представление об одностороннем расположении метильных групп относительно полимерной цепи иПП довольно упрощено – молекулярные цепи полипропилена свернуты в спирали, но метильные группы расположены относительно цепи достаточно регулярно, как ступеньки спиральной лестницы (рис. 6) [55].

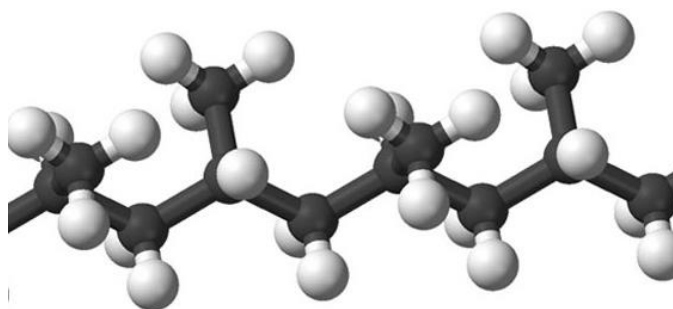


Рисунок 6 – Модель макромолекулы ПП (● – атомы углерода; ○ – атомы водорода)

Поэтому иПП – жесткий полимер, подверженный легкой кристаллизации таким образом, что оси молекулярных спиралей располагаются в элементарной ячейке в направлении ее оси [56, 57]. Благодаря такому строению макромолекул ПП обладает высокой стойкостью к щелочам, кислотам, растворам солей и другим неорганическим агрессивным средам, не растворяется в органических жидкостях, имеет хорошие электроизоляционные свойства ($\epsilon = 2,2$ при частоте электрического поля 10^6 Гц) и обладает поверхностной энергией, не превосходящей 32 мДж/м² [58, 59].

Полиэтилен (ПЭ) – простейший карбоцепной полимер, мономером которого является алифатический непредельный углеводород олефинового ряда – этилен [60]. Полиэтилен относится к обширной группе конструкционных материалов и представляет собой термопластичный неполярный полимер. Свойства и назначение материалов на основе полиэтилена определяются условиями его синтеза [61-63]. В настоящее время полимер получают с помощью полимеризации этилена в присутствии катализаторов Циглера-Натта. Данный способ позволяет получать полиэтилен стереорегулярного строения с чрезвычайно высокой молекулярной массой (до нескольких миллионов) [64]. Молекулы линейного ПЭ, полученного методом стереоспецифической полимеризации, имеют регулярное строение и форму правильного зигзага (рис. 7) [55].

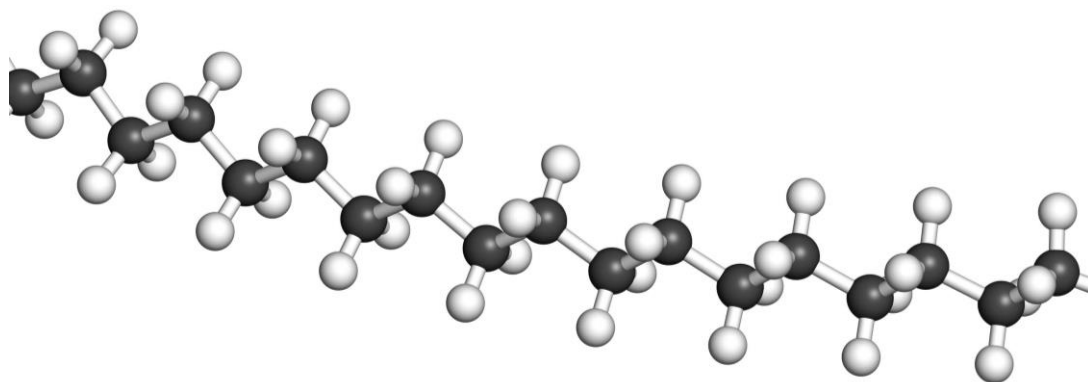


Рисунок 7 – Модель макромолекулы ПЭ (● – атомы углерода; ○ – атомы водорода)

Разные способы получения ПЭ позволяют получить продукты, различающиеся по плотности, молекулярной массе, степени кристалличности, температуре плавления, твердости и прочности. Основная причина отличия свойств состоит в разветвленности макромолекул, причем, чем больше разветвлений в цепи, тем выше аморфизация и эластичность и тем меньше кристалличность. Полиэтилен высокого давления (ПЭВД) является аморфно-кристаллическим полимером, молекулярная масса промышленных марок колеблется от 30 тыс. до 500 тыс. [65]. Он устойчив к действию бензина, керосина, нефти, спиртов, кетонов, различных растворителей, разбавленных и концентрированных растворов солей и щелочей. При нагревании на воздухе до температуры выше 290°C ПЭВД подвергается термоокислительной деструкции с выделением низкомолекулярных продуктов: альдегидов, кетонов, пероксида водорода. Полиэтилен низкого давления (ПЭНД) является кристаллическим полимером, степень кристалличности составляет от 70 до 80% [66]. Молекулярная масса промышленных марок изменяется от 50 тыс. до 800 тыс. Диэлектрические свойства полиэтилена высокой и низкой плотности близки ($\epsilon \sim 2,3$ при частоте электрического поля 10^6 Гц), но наличие остатков катализатора в ПЭНД несколько снижает высокочастотные характеристики полимерной изоляции [67]. Полиэтилен обладает хорошей водостойкостью и

низким водопоглощением, но также характеризуется сравнительно низкими показателями свободной энергии поверхности – около 30 мДж/м² [68, 69]. Пленки из полиэтилена проницаемы для многих газов, но практически непроницаемы для паров воды и других полярных низкомолекулярных веществ [70].

Полиэтилентерефталат ((C₁₀H₈O₄)_n) является полярным полимером (в цепи мономера присутствуют полярные группы C=O), способным существовать как в аморфном, так и в высококристаллическом состоянии. Молекулы ПЭТФ линейны, и для них характерна регулярность расположения функциональных групп (рис. 8) [71].

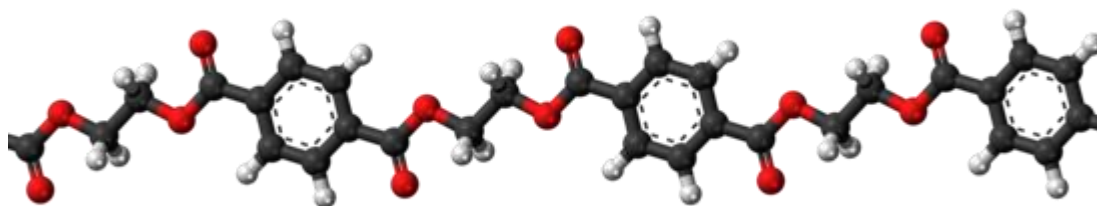


Рисунок 8 – Модель макромолекулы ПЭТФ (● – атомы углерода; ○ – атомы водорода; ● – атомы кислорода)

Такое строение макромолекул определяется высокой молекулярной симметрией исходных мономеров – терефталевой кислоты и этиленгликоля. В промышленных образцах ПЭТФ может присутствовать некоторое количество нелинейных макромолекул, что способствует более узкому молекулярно-массовому распределению на практике, чем в теории. Сырьем для производства ПЭТФ обычно служит диметиловый эфир терефталевой кислоты с этиленгликолем. Получают полиэтилентерефталат поликонденсацией терефталевой кислоты или ее диметилового эфира с этиленгликолем по периодической или непрерывной схеме в две стадии.

Этерификацию кислоты этиленгликолем проводят при 240-270°C и давлении 0,1-0,2 МПа [72].

Разветвленные макромолекулы ПЭТФ могут появляться в результате термоокислительной деструкции [73]. Характерной чертой ПЭТФ так же является почти плоская конфигурация цепей и наличие двух центров симметрии на каждое повторяющееся элементарное звено. Для атомов и их групп, входящих в состав элементарного звена, возможны различные виды колебаний и вращений друг относительно друга [74]. Кристаллизация ПЭТФ, как правило, вызывает резонансно-стабилизирующий эффект, и группы атомов в элементарном звене сохраняют планарную конформацию [75]. Число мономерных звеньев в сегменте аморфной фазы в среднем равно 2,9, а число мономерных единиц макромолекулярной цепи между узлами сетки, представляющих собой наиболее концентрированные сосредоточения межмолекулярных сил – 23,4 для полиэфира с молекулярной массой 18000, и 13,5 для полиэфира с молекулярной массой 28000. Это говорит о большой гибкости макромолекулы полиэтилентерефталата в аморфной фазе [76].

Регулярность строения полимерной цепи ПЭТФ повышает его способность к кристаллизации, которая в значительной степени определяет механические и химические свойства. Фениленовая группа в основной цепи придает жесткость скелету и повышает температуру стеклования и температуру плавления полимера, а наличие групп C=O обуславливает более высокие показатели поверхностной энергии (~ 40 мДж/м²), чем у неполярных полимеров, рассмотренных выше. ПЭТФ – достаточно эффективный изолятор ($\epsilon = 3,1-3,4$ при частоте электрического поля 10^6 Гц) [77]. Химическая стойкость ПЭТФ высока, полимерный материал проявляет очень хорошие барьерные свойства. ПЭТФ обладает способностью существовать в аморфном или кристаллическом состояниях, причем степень кристалличности определяется термической предысторией материала – при быстром охлаждении ПЭТФ аморфен и прозрачен, при медленном – кристалличен (степень кристалличности до 50%) [78].

В настоящее время полимерные материалы, ввиду их широкого спектра эксплуатационных свойств, применяются практически повсеместно – в машиностроении, авиастроении, строительстве, пищевой промышленности, электронной технике, медицине. Фторполимеры нашли применение в химической промышленности как материалы для изготовления корпусов аппаратов, теплообменников, лабораторной посуды [79], для производства мембранной одежды [80-82], в области протезирования [83, 84], в транспортных средствах [85, 86], в основном, в качестве покрытий. Также пленки фторполимеров применяют в качестве защитного слоя для металлических материалов для придания им антифрикционных свойств [87] и устойчивости к коррозии [88]. Как диэлектрики, ПТФЭ и П(ТФЭ-ГФП) успешно применяются в технике высоких и ультравысоких частот, для изоляции проводов и изготовления печатных схем [89, 90]. Полиэтилен применяется в химической промышленности для антикоррозионной защиты металлов [91], в отохирургии [92, 93]. Армированные пленки полиэтилена и полипропилена используются для изготовления защитной одежды [94] и могут быть использованы в качестве изоляционного материала [95], гидрофобной защиты [96] и нефтесорбентов [97]. ПЭ и ПП также применяют в качестве электроизоляционного материала [98], как пленки для электронной промышленности и для нанесения графических изображений на продукцию [99]. Полиэтилентерефталат и полипропилен используют для упаковки пищевых продуктов [100]. ПЭТФ эффективен в качестве армировки шлангов, автомобильных шин, транспортерных лент [101]. Прозрачные листы из ПЭТФ, применяются в строительной сфере [102], а также в составе отделочных материалов [103].

1.2.2 Химический состав поверхности и структурные характеристики пленок на основе фторполимеров и полиолефинов

Строение и свойства поверхности полимеров являются определяющими в процессах, которые протекают на межфазных границах в полимерсодержащих системах. Поверхность полимеров играет главную роль при образовании адгезионных соединений, адсорбции и хемосорбции, смачивании и растекании, гидрофилизации и гидрофобизации. В первую очередь, важно иметь представление о химическом составе, пористости, способности к адсорбции и поверхностной энергии полимерных материалов.

Фторполимеры и полиолефины, в большинстве своем, являются неполярными полимерами. Их поверхность не содержит активных функциональных групп, соответствующих химическому составу полимеров, поэтому наличие реакционноспособных центров у данных полимерных материалов обусловлено, в основном, химическими дефектами поверхности. Как правило, к ним относятся функциональные группы вида $=O$ или $-OH$, образующиеся в процессе окисления полимера в первом случае, или гидролиза обрывов цепей или свободных радикалов во втором случае [11, 104]. Таким образом, независимо от химического состава макромолекул неполярных полимеров, функциональные группы на их поверхности обычно представляют собой кислородсодержащие центры. Степень влияния таких центров на функциональные свойства поверхности полимеров определяется их концентрацией. Например, в работе [105] показано, что увеличение концентрации гидроксогрупп на поверхности пленки ПТФЭ после его обработки плазмой способствует повышению гидрофильности поверхности полимера и увеличению его свободной энергии поверхности.

Существует несколько типов пористых систем. Как в разных образцах пористого материала, так и в одном и том же образце поры могут значительно отличаться как по форме, так и по размеру. Классификация пор, принятая Международным союзом по теоретической и прикладной химии

(IUPAC) основана на следующем принципе: каждому интервалу размеров пор (микропоры $< \sim 3\text{ нм}$, мезопоры $\sim 3\text{-}100\text{ нм}$, макропоры $> \sim 100\text{ нм}$) соответствует характерные адсорбционные свойства. В микропорах из-за близости стенок пор потенциал взаимодействия с адсорбированными молекулами значительно больше, чем в более широких порах, что предполагает также и большие значения величин адсорбции. Нижним пределом радиуса r микропор считают $\sim 0,13\text{ нм}$, что отвечает критическому диаметру молекулы He ($\sim 0,26\text{ нм}$), проникающей практически во все пустоты [106].

Микропоры представляют собой молекулярные неплотности, которые имеются в полимерной пленке. В микропорах может происходить распределение молекул веществ, плохо взаимодействующих с полимером, и первые порции веществ, имеющих к полимерам большое термодинамическое сродство. Определение размера и геометрической формы таких микропор в различных полимерных материалах является очень сложной экспериментальной задачей, и подробных справочных данных об этом в научной литературе не имеется [107].

Полимерные материалы, как правило, характеризуются относительно небольшой пористостью и малым размером пор (менее 3 нм в диаметре). Если для развития поверхности полимера в процессе синтеза не предпринимают специальных мер, то их удельная поверхность лежит в пределах $0,1\text{-}10\text{ м}^2/\text{г}$, а суммарный объем микропор не превышает $0,1\text{ см}^3/\text{г}$ [108]. При контакте полимерных материалов с различными веществами, например, с хлоридами, может происходить их сорбция. Если в полимере отсутствуют микропоры или они закрытые, а полимер имеет малое сродство к компонентам среды, то наблюдается практически нулевая сорбция. Полимеры с открытыми микропорами могут сорбировать вещества, находящиеся с ними в контакте, при этом предельные значения сорбции будут определяться суммарным объемом доступных микропор. Важно отметить, что сорбция низкомолекулярных веществ происходит только в

аморфных областях полимера или на дефектных местах кристаллитов, то есть имеется прямая связь между величиной сорбции и степенью кристалличности полимерного материала. Также известно, что процесс диффузии и сорбции низкомолекулярных веществ в полимерах близок по своему механизму к переносу заряда ионами в приповерхностных слоях данных материалов, поэтому повышение степени кристалличности полимерных матриц сопровождается как уменьшением коэффициента диффузии низкомолекулярных веществ, так и уменьшением поверхностной проводимости, и, соответственно, повышением диэлектрических характеристик полимеров [109]. В зависимости от степени кристалличности, способность рассмотренных в п. 1 полимерных материалов сорбировать низкомолекулярные вещества и их диэлектрические характеристики возрастают в ряду: ПТФЭ и П(ТФЭ-ГФП) (степень кристалличности 50-98% [110, 111]) → ПЭ (степень кристалличности 50-85% [112]) → ПП (степень кристалличности 50-75% [113, 114]) → ПЭТФ (степень кристалличности до 50-60% [115]).

Кроме того, возможно изменение надмолекулярной структуры полимера в процессе сорбции – при сорбции низкомолекулярных веществ могут происходить переходы из одной кристаллической модификации в другую, при этом такие изменения могут серьезно повлиять на его эксплуатационные свойства [116]. Так, в работе [117] авторы показывают, что при обработке пленки поли-п-ксилилена парами триметилиндия и перекиси водорода для создания на ее поверхности In_2O_3 неорганические нанокластеры в полимерной матрице образуют гибридный приповерхностный слой с изменяющейся плотностью, который способен компенсировать механическое напряжение и подавлять образование трещин при изгибе.

Поверхностная энергия полимеров также определяет ряд важных свойств их поверхности, таких, как смачиваемость и адгезия. Этот параметр отражает строение и структуру полимера на макроуровне и, в конечном

счете, динамику взаимодействия макромолекулярных цепей с низкомолекулярными веществами [118]. В последние десятилетия вектор исследования свободной энергии поверхности направлен на изучения данного параметра как функции отклика на различные типы воздействия на полимер. В ряде работ исследовалось влияние различных способов функционализации поверхности полимерных материалов на их поверхностную энергию. В работе [119] показано возрастание полной энергии поверхности и ее полярной составляющей у ПТФЭ и П(ТФЭ-ГФП) под действием вакуумного УФ-излучения, в работе [120] установлено возрастание поверхностной энергии ПП, ПЭНП и ПЭТФ в результате фторирования. Также автором работы [118] исследовано влияние механических деформаций ПЭНП на его поверхностную энергию и выявлено уменьшение ее дисперсионной составляющей после деформирования образцов. В работе [121] показано, что сополимеры этилена с монооксидом углерода характеризуются возрастанием свободной энергии их поверхности за счет увеличения полярной составляющей в процессе термического окисления.

Несмотря на активное накопление данных о влиянии внешних воздействий на поверхностную энергию полимеров, данные о взаимосвязи энергетических характеристик поверхности и других свойств полимерных матриц, в частности, электрофизических, весьма скудны и представляют интерес для исследования.

2 Основные подходы к повышению стабильности электретного состояния полимерных пленочных материалов

2.1 Объемные и поверхностные способы стабилизации электретного состояния полимерных пленок

Релаксация электретного заряда в полимерных электретах может быть обусловлена как собственной проводимостью материала, так и освобождением носителей заряда из ловушек. Поэтому существуют различные способы стабилизации электретного состояния полимерных пленок, основанные на снижении интенсивности того или иного вида релаксационных процессов.

Для исследования электретных характеристик полимерных электретов в настоящее время используют метод термостимулированной релаксации поверхностного потенциала (ТСРПП). Метод основан на выявлении зависимости потенциала поверхности электрета от температуры [14]. Авторами работ [122, 123] были проведены исследования электретных свойств пленок ПЭВД с введенными в их объем различными кремнийоксидными наполнителями – аэросилом и белой сажей. Установлено, что введение диоксида кремния в любой из фаз приводит к повышению плотности и степени кристалличности полимера, вследствие чего снижается влагопроницаемость и, соответственно, собственная проводимость пленки. Однако диоксид кремния в кристаллической фазе менее эффективен для стабилизации электретных свойств ввиду наличия на его поверхности молекул H_2O , являющихся катализаторами электропроводности. Известно [29, 124], что введение от 2 до 4 об. % технического углерода в объем пленки ПЭВД также увеличивает стабильность электретного состояния полимера.

Авторы работы [125] показали, что введение дисперсного диоксида титана в объем ПЭВД повышает электретную стабильность полимера за счет захвата носителей заряда не ловушками в полимерной матрицы, а

высокоэнергетическими центрами на поверхности оксида. В работе [126] показано влияние дисперсных оксидов титана, меди и цинка, нитрита натрия и сульфата аммония на электретные характеристики ПП. Авторы объясняют стабилизацию электретных свойств полимера при введении в его объем дисперсных наполнителей образованием новых структурных элементов таких, как граница раздела фаз, адсорбционные слои полимера вблизи наполнителя, точки зародышеобразования кристаллов. Данные элементы, в свою очередь, могут служить ловушками носителей заряда. При этом природа дисперсного наполнителя тоже оказывает влияние на электретные характеристики полимера – наиболее эффективная стабилизация электретного состояния происходит при введении наполнителей с наихудшей электропроводностью (рис. 9).

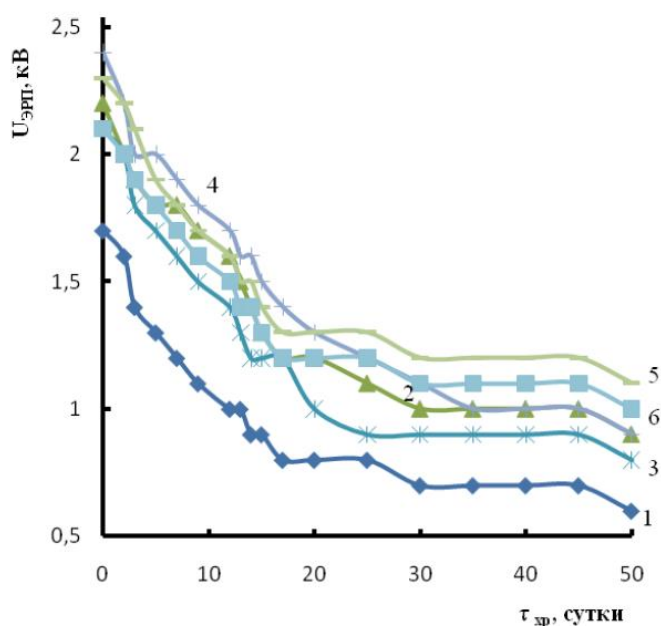


Рисунок 9 – Зависимость электретной разности потенциалов полипропилена марки 1513 М и его композиций от времени хранения: 1 – полипропилен; 2 – 6 - полипропилен с 4%масс. оксида меди(2), нитрита натрия(3); оксида цинка (4); диоксида титана (5); сульфата аммония (6).

В работе [127] говорится о снижении тока термостимулированной деполяризации при добавлении в полиэтилен высокого давления 0,5 масс. % ультрадисперсных частиц типа сиалонов.

Авторы работы [128] показывают, что введение оптимального количества структурообразующих наполнителей (оксидов металлов) в полипропилен приводит к повышению термической и временной стабильности электретного заряда на уровне поверхностной плотности.

Кравцов А. Г. и Гольдаде В. А. [129, 130] установили, что введение в полиэтилен феррита стронция сначала увеличивает, а затем снижает электретные характеристики композиций. Повышение электретного эффекта с добавлением наполнителя связывалось с возникновением дополнительных энергетических ловушек для носителей заряда, а снижение – с увеличением удельной электропроводности полимерной композиции.

Авторы работы [131] установили, что гидрофобность и гидрофильность наполнителей, вводимых в состав эпоксидного полимера минерального наполнителя, противоположным образом влияют на его электретные свойства – гидрофильные наполнители, способные сорбировать молекулы воды, приводят к повышению стабильности электретного состояния полимера, в то время как гидрофобный монтмориллонит ухудшает электретные свойства полимера.

Несмотря на доказанную эффективность рассмотренных выше способов регулирования функциональных свойств полимеров, существует ряд проблем, связанных с их реализацией – объемная модификация предполагает необходимость внесения изменений в технологический процесс изготовления полимерных материалов. В связи с этим использование методов поверхностного модифицирования полимеров для придания им необходимых свойств является более простым и не менее эффективным решением.

Так, в работе [132] показано, что обработка поверхности фторполимеров полярными жидкостями, в частности, водой, способствует повышению стабильности их электретенного заряда (рис. 10).

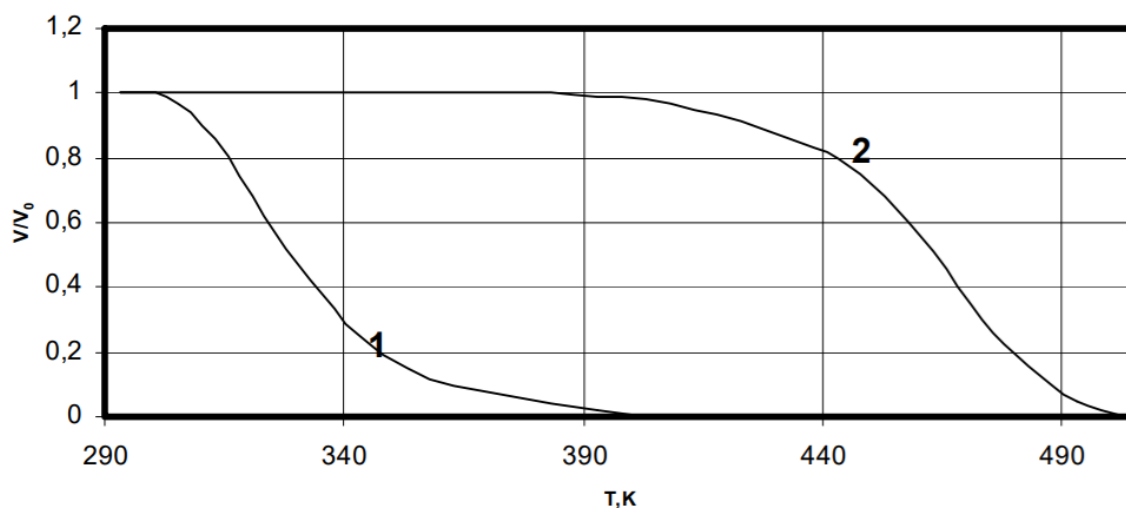


Рисунок 10 – Термостимулированная релаксация поверхностного потенциала электретов из пленок Ф4МБ2, заряженных в положительном коронном разряде: 1 — исходный образец; 2 — образец с поверхностью, обработанной в воде в течение 5 ч.

Авторы связывают стабилизацию электретенного состояния фторопласта с дефторированием поверхности в процессе обработки водой и образованием связей углерода с водородом, кислородом и ОН-группами. Образование на поверхности полимера функциональных групп атомов с электроотрицательностью меньшей, чем у фтора, по мнению авторов, приводит к образованию центров захвата заряда, обладающих большими значениями энергии активации, которые позволяют эффективнее удерживать заряд.

Также известно, что жидкофазная обработка поверхности фторполимерной пленки тетрабутилтитаном, тетраэтоксисиланом и

ортофосфорной кислотой приводит к стабилизации ее электретных характеристик (рис. 11) [14].

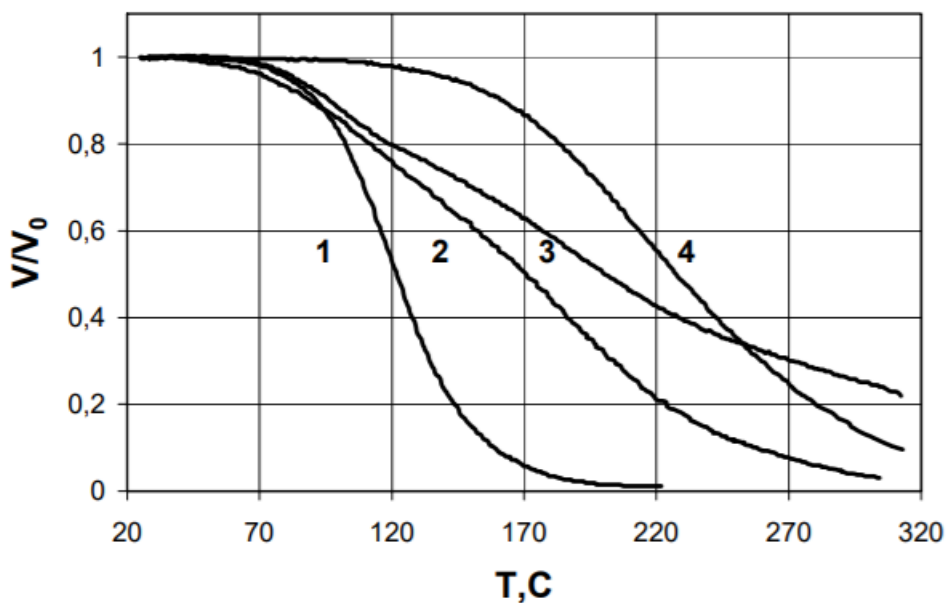


Рисунок 11 – Влияние термообработки модифицированных пленок ПТФЭ на термостимулированную релаксацию поверхностного потенциала коронозлектретов: 1 — исходный образец; 2 — обработка тетрабутилтитаном; 3 — обработка ортофосфорной кислотой; 4 — обработка тетраэтоксисиланом.

При этом особенности стабилизации электретного состояния полимера в каждом случае авторы связывают со свойствами наноразмерных оксидных интеркалятов, образующихся на поверхности ПТФЭ после обработки жидкими реагентами.

Известно [133-135], что для неполярных полимерных материалов характерна крайне низкая подвижность и равновесная концентрация носителей заряда. Поскольку концентрация собственных носителей заряда в таких полимерах несоизмеримо меньше, чем концентрация зарядов, инжектированных в процессе заряднения, наибольший вклад в релаксацию электретного состояния вносит высвобождение носителей заряда из ловушек

на поверхности полимера. Природа этих центров захвата связана со структурными и нестехиометрическими дефектами, локализованными в тонком ($\sim 0,1$ мкм) поверхностном слое пленки [136, 137]. Поэтому для стабилизации электретного состояния неполярных полимерных материалов эффективным является использование поверхностной модификации. Поскольку жидкофазное модифицирование не позволяет в точности задавать и контролировать химический состав поверхности полимерных электретов, целесообразно использовать метод молекулярного наслаивания, позволяющий не только модифицировать поверхность полимера, но и контролировать точный состав и структуру привитых модифицирующих группировок.

2.2 Повышение стабильности электретного состояния с применением метода молекулярного наслаивания

2.2.1 Принципы метода молекулярного наслаивания и их использование при модифицировании поверхности полимерных пленок

Химический состав и структура поверхности полимерных материалов оказывают существенное влияние на их функциональные свойства - термоокислительные, адгезионные, электрофизические, прочностные и др. [1, 13, 138-140]. Известны способы регулирования свойств полимеров путем химической обработки их поверхности, такие как сульфирование [141], фторирование, использующееся для регулирования энергетических характеристик поверхности полимеров [142], фосфонирование трихлоридом фосфора, позволяющее снизить величину свободной энергии поверхности полиолефинов [143, 144].

Одним из перспективных подходов конструирования поверхности твердофазных материалов (к которым можно отнести и различные виды

полимерных материалов) является ее химическое модифицирование с использованием принципов метода молекулярного наслаивания (МН) [145]. В основе метода МН лежат представления о твердых веществах и путях их химических превращений, базирующиеся на «остовной» гипотезе В. Б. Алесковского, сформулированной им в 50-х годах XX века.

Согласно данной гипотезе, твёрдые тела представляют из себя совокупность структурных единиц (Ш), связанных между собой ковалентными или иными химическими связями и образующих объемный остов, и функциональных групп (A_1 , A_2 и т. д) одной или разной химической природы, расположенных на поверхности этого остова (рис. 12) [146].

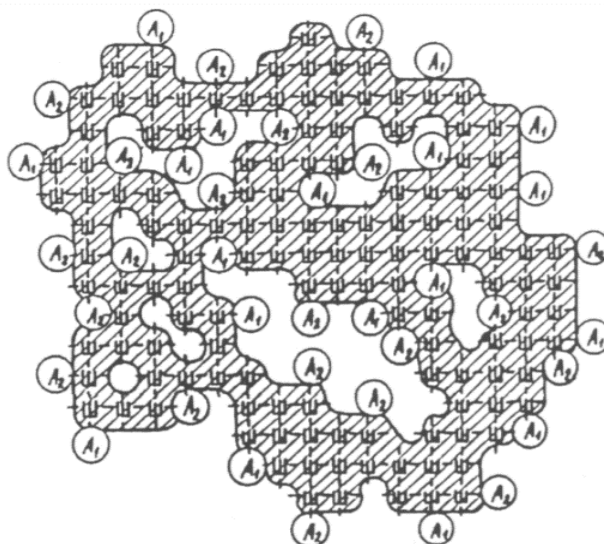


Рисунок 12 – Остовная модель твердого тела по В. Б. Алесковскому: Ш – атомы твердого тела; A_1 и A_2 – функциональные группы.

В соответствии с остовной гипотезой и литературными данными о химическом составе функциональных групп неполярных полимеров (см. п. 1.2.2), модели фторполимеров на примере ПТФЭ и полиолефинов на примере ПЭ приведены на рисунке 13, где $\sim(-\text{CF}_2 - \text{CF}_2 -)\sim$ и $\sim(-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -)\sim$ – фрагменты макромолекул ПТФЭ и ПЭ соответственно, которые соединены между собой силами межмолекулярного взаимодействия.

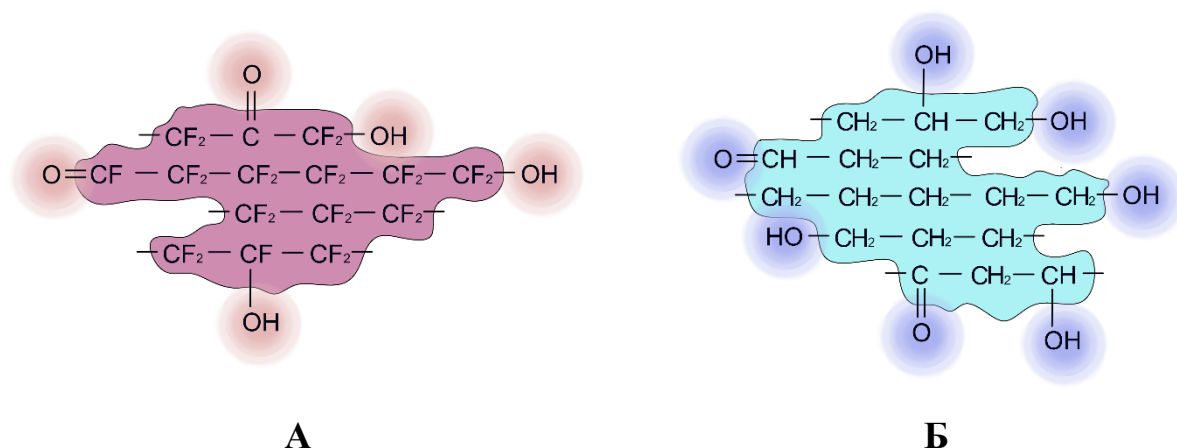


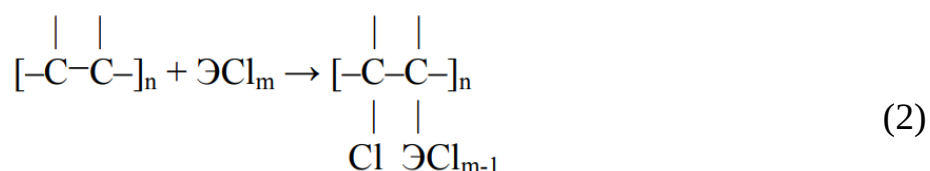
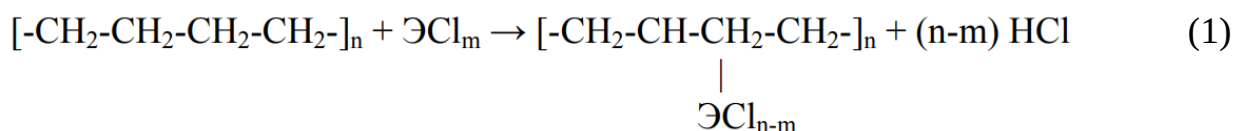
Рисунок 13 – Основные модели политетрафторэтилена (А) и полиэтилена (Б);
 $-\text{OH}$ и $=\text{O}$ – функциональные группы.

Процесс МН реализуют путем химического взаимодействия функциональных групп на поверхности подложки с подводимыми к ней низкомолекулярными реагентами в условиях максимального удаления от равновесия [147]. МН позволяет синтезировать химически связанные с поверхностью твердых тел наноструктуры строго заданного химического состава и строения. При этом свойства полученных продуктов определяются как химической природой и концентрацией вводимых добавок, так и строением формируемых на поверхности композиций [148].

Процесс модифицирования поверхности твердых тел с использованием метода МН может сопровождаться проявлением ряда структурно-размерных эффектов – эффекта монослоя, эффекта перекрывания подложки, эффекта многокомпонентной системы и эффекта взаимного согласования структур подложки и наращиваемого слоя [149-153]. Эффект монослоя заключается в скачкообразном изменении свойств подложки после проведения 1-4 циклов МН. Проявление эффекта перекрывания подложки заключается в формировании покрытия, физически экранирующего поверхность твердой матрицы. Эффект взаимного согласования структур подложки и синтезируемого нанослоя проявляется во взаимном влиянии структуры твердой матрицы и нанослоя на протекание фазовых превращений в системе,

а также на кристаллическую структуру покрытия, а эффект многокомпонентной системы представляет собой усиление имеющихся свойств системы или возникновение принципиально новых свойств при введении на поверхность подложки двух и более модифицирующих агентов различной химической природы. Для электретных материалов на основе модифицированных полимерных пленок наиболее перспективно проявление эффектов монослоя и многокомпонентной системы в рамках синергии модификаторов [105, 132].

Введение элементсодержащих структур методом молекулярного наслаивания в поверхностный слой полимерных материалов позволяет изменять их морфологию и энергетические характеристики. В работе [154] авторы приводят схемы реакций, протекающих на поверхности неполярных полимеров на примере полиэтилена, при обработке их парами различных хлоридов (трихлорид фосфора, тетрахлорид титана, оксохлорид ванадия):



Авторы работ [155, 156] предполагают, что последующее проведение парофазного гидролиза способствует образованию на поверхности полимеров элементсодержащих структур, которые могут быть представлены следующими схемами (рис. 14):

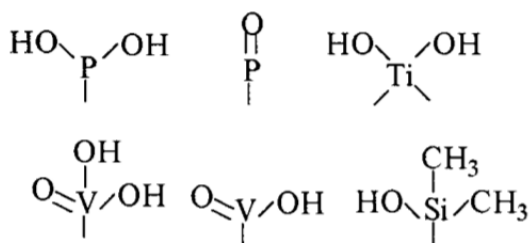


Рисунок 14 – Схемы элементоксидных структур на поверхности полимерных материалов

Выявлено, что модифицирование ПЭВД и ПВХ фосфор- и ванадийоксидными структурами приводит к возрастанию полной энергии поверхности за счет увеличения ее полярной составляющей, а обработка полимеров кремний- и титансодержащими реагентами напротив, способствует снижению их поверхностной энергии (рис. 15).

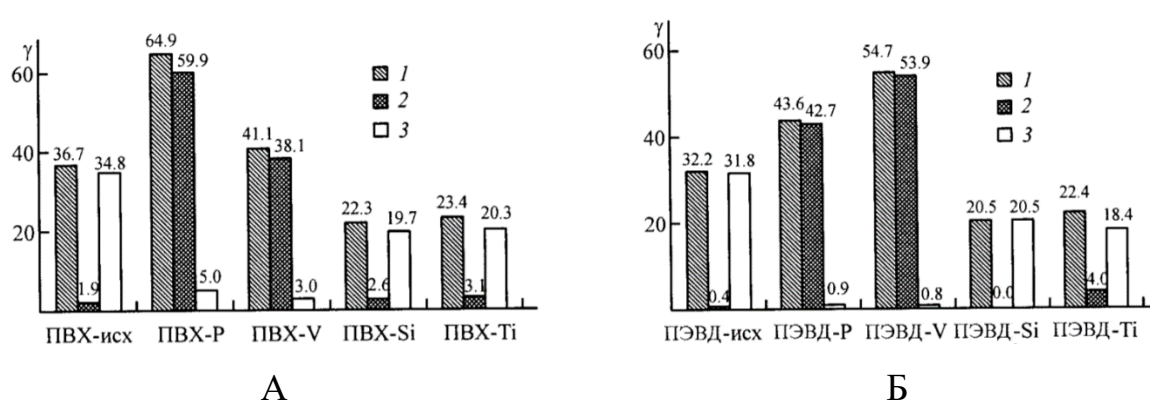


Рисунок 15 – Поверхностная энергия исходных и модифицированных пленок ПВХ (А) и ПЭВД (Б): 1 – полная энергия; 2 – полярная составляющая; 3 – дисперсионная составляющая.

Авторы связывают рост поверхностной энергии и ее полярной составляющей со способностью фосфор- и ванадийоксидных структур к образованию водородных и донорно-акцепторных связей со смачивающими жидкостями, а снижение поверхностной энергии после модификации поверхности полимеров парами тетрахлорида титана и диметилхлорсилана

объясняют снижением шероховатости поверхности в результате модификации [156]. Кроме того, выявлено, что обработка полимерных пленок парами хлорида фосфора и оксохлорида ванадия приводит к увеличению гидрофильности поверхности пленок, в то время как модификация пленок диметилхлорсиланом увеличивает их гидрофобность, а наличие на поверхности титансодержащих структур приводит к выравниванию краевых углов смачивания поверхностей полимеров различными жидкостями [155, 156]. Аналогичные зависимости смачиваемости и энергетических характеристик полимеров от химического состава реагентов-модификаторов получил и автор работы [105].

2.2.2 Регулирование электретных характеристик полимеров с применением процесса молекулярного наслаивания

В работах [148, 157-160] показано, что химическое модифицирование поверхности полимерных пленок ПТФЭ, П(ТФЭ-ГФП) и ПЭВД оксидными структурами фосфора с использованием принципов МН позволяет регулировать их электретные свойства – стабильность электретного заряда в данных пленках возрастает после обработки их поверхности парами трихлорида фосфора и воды (рис. 16 и 17). По мнению авторов, фосфорсодержащие наноструктуры на поверхности полимеров можно рассматривать как структурно-химические дефекты – наличие в цепочках неполярных макромолекул наноразмерных группировок, обладающих дипольным моментом, отражается на релаксационных процессах, связанных с молекулярной подвижностью. Резкое замедление релаксации электретного заряда полимеров с фосфорсодержащими группировками на поверхности может быть связано со снижением интенсивности молекулярной подвижности на модифицированной поверхности по причине увеличения межмолекулярного взаимодействия и роста затруднений для кооперативных движений [159, 160].

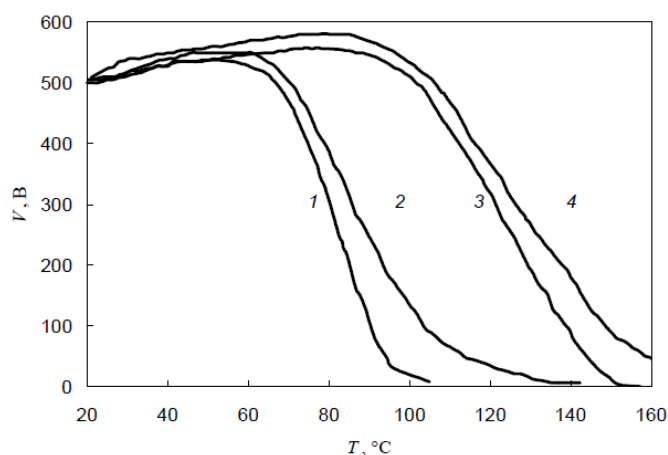


Рисунок 16 – ТСРПП электретов из ПЭВД, заряженных положительно (1, 3) и отрицательно (2, 4): 1, 2 – немодифицированные образцы; 3, 4 – образцы, модифицированные фосфороксидными структурами.

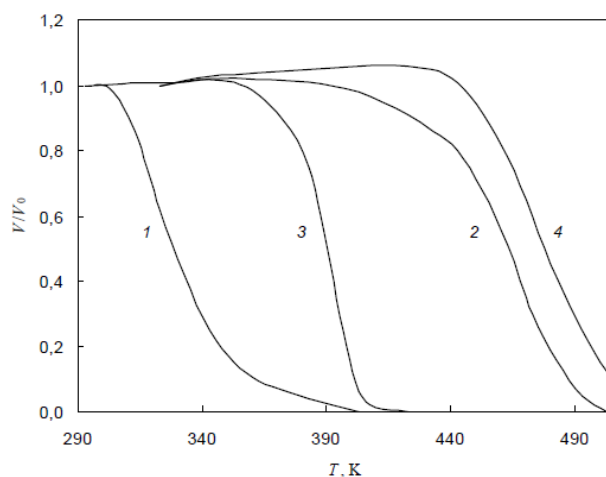


Рисунок 17 – ТСРПП электретов из пленок П(ТФЭ-ГФП) (кривые 1, 2) и ПТФЭ (кривые 3, 4), заряженных в положительном коронном разряде: 1, 3 – исходные образцы; 2, 4 – образцы с фосфорсодержащими наноструктурами на поверхности.

В работе [161] установлено улучшение электретных характеристик ПТФЭ, обработанного парами тетрахлорида титана и воды. Авторы связывают увеличение стабильности электретного заряда полимера с образованием более высокоэнергетических ловушек, в качестве которых выступают титаноксидные структуры. Предположено, что для таких структур характерна повышенная концентрация кислородных вакансий,

выступающих в качестве центров захвата заряда с большей энергией активации, чем у немодифицированного ПТФЭ. Также в работе [161] авторы отмечают снижение частоты попыток выхода носителей заряда из ловушек, которая определяется вращением молекулярных групп или звеньев макромолекулы полимера. Высказано предположение, что модификация ПТФЭ титансодержащими добавками позволяет стабилизировать неравновесный заряд в полимере, увеличивая заторможенность вращательной динамики молекулярных групп в составе макромолекул.

В работе [162] проводили химическое модифицирование ПЭВД двухкомпонентными фосфор-титансодержащими системами для улучшения электретных характеристик полимера (рис. 18). Модифицирование включало два цикла обработки поверхности полимера – сначала парами трихлорида фосфора и воды, а затем парами тетрахлорида титана и воды.

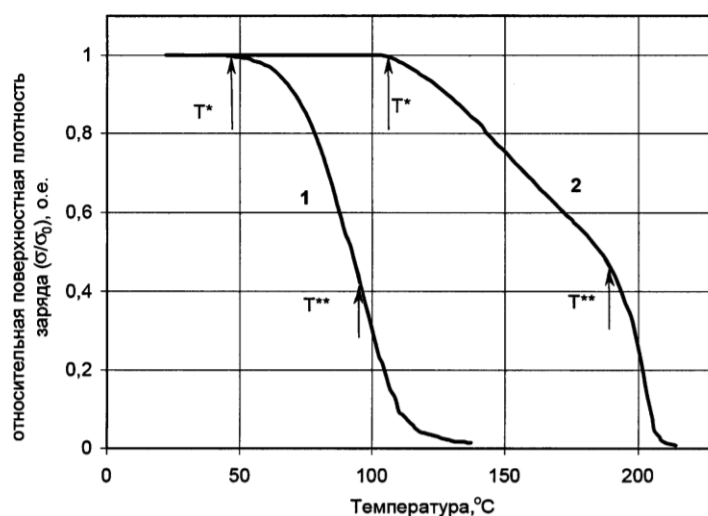


Рисунок 18 – Результаты испытаний электретных материалов на основе пленок полиэтилена на термостабильность электретного заряда: 1 – ПЭВД, модифицированный фосфороксидными структурами; 2 – ПЭВД, модифицированный фосфор-титаноксидными структурами.

Показано, что модифицирование пленок ПЭВД двухкомпонентной системой P-Ti приводит к существенной стабилизации его электретных

свойств по сравнению с полимером, модифицированным одиночными фосфороксидными структурами.

Таким образом, изменения химического состава поверхности полимеров, ее топографии и энергетических характеристик после их модифицирования по методу МН в литературе описаны достаточно подробно [104, 105, 152-162]. Однако взаимосвязь данных параметров поверхности полимеров и их электретных свойств отражена слабо для выявления закономерностей формирования электретного состояния таких материалов. Кроме того, с учетом специфики метода термостимулированной релаксации поверхностного потенциала важно иметь представление о термической стойкости модифицированных полимерных матриц при изучении термостабильности электретного заряда, что предполагает исследование и термоокислительных характеристик полимеров.

ВЫВОДЫ ПО АНАЛИТИЧЕСКОМУ ОБЗОРУ

Анализ представленных в литературном обзоре данных позволяет сделать вывод, что полимерные электретные материалы являются перспективными для использования во многих отраслях. При этом, в зависимости от области применения полимерных пленочных электретов, важным является не только выбор исходного материала, но и оптимизация его функциональных характеристик. Для решения вопросов получения целевых продуктов с заданными свойствами необходимо выявить взаимосвязь электретных характеристик с параметрами исходного материала – диэлектрическими, физико-химическими, структурными.

Выбор полимера для создания электретного материала со стабильными свойствами обуславливается, в основном, его диэлектрическими характеристиками. Также немаловажную роль при выборе полимерного материала играют плотность упаковки его цепей и величина свободной поверхностной энергии. Чем выше плотность и поверхностная энергия, тем более стабильными электретными характеристиками будет обладать полимер. В механизмах возникновения и релаксации электретного заряда решающую роль играют параметры центров захвата заряда, в частности, их энергия активации. Неполярные полимерные материалы обладают большей стабильностью электретного состояния, чем полярные полимеры, поскольку в процессе релаксации электретного заряда в неполярных полимерах участвуют преимущественно поверхностные центры захвата заряда, обладающие большими значениями энергии активации, чем объемные ловушки. Одними из лучших электретных материалов на основе неполярных полимеров являются электреты на основе фторполимеров.

Проведенный анализ литературных данных свидетельствует, что в настоящее время отсутствуют углубленные сравнительные исследования, позволяющие выявить взаимосвязь электретных характеристик материалов с природой полимерной матрицы, ее структурно-химическими

характеристиками, химическим составом поверхностных структур, топографии и энергетических характеристик поверхности, термоокислительных свойств продуктов. В работах, в основном, рассматриваются конкретные виды полимеров и подходы к регулированию их электретных свойств в сочетании с различными добавками как объемными, так и поверхностными. При этом одним из наиболее перспективных подходов для регулирования устойчивости электретного заряда является поверхностное модифицирование, которое не затрагивает процесс получения полимерной пленки и не требует изменения технологии. В последние годы, благодаря целому ряду преимуществ перед традиционными тонкопленочными технологиями, активно развиваются работы по применению метода молекулярного наслаивания для формирования на поверхности твердофазных полимерных матриц высокоэнергетических «ловушек», обеспечивающих повышение стабильности электретного состояния материала.

Таким образом, для дальнейшего успешного развития направления по созданию электретных материалов различного функционального назначения актуальным является применение комплексных подходов с привлечением современных физико-химических методов исследования (РФЭС, АСМ, ДТА), направленных на выявление взаимосвязи электретных свойств продуктов с характеристиками объектов исследования, модифицированных на принципах метода молекулярного наслаивания. К таким параметрам относятся химическая природа полимера, состав и строение его поверхности, ее морфологические и энергетические характеристики. Выявление взаимосвязи между указанными компонентами, а также исследование механизма возникновения и релаксации электретного состояния в полимерах важны при решении задач оптимизации функциональных свойств электретных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3. Характеристики исходных материалов, установок и методов исследования

3.1 Обоснование выбора и характеристики объектов исследования и описание установки для их модифицирования

В качестве объектов исследования в работе использовали пленки фторполимеров ПТФЭ марки Ф4 ЭА толщиной 13 мкм, [П(ТФЭ-ГФП)], и полиолефинов ПП и ПЭВД толщиной 50 мкм (Goodfellow, Англия), ПЭТФ марки ПЭТ-Э 70x20 (таблица 1). Выбор указанных материалов обусловлен их высокими диэлектрическими характеристиками, определяемыми диэлектрической проницаемостью (ϵ), что является одним из главных условий для создания на их основе стабильных электретов, как показал анализ литературных данных. Различная химическая природа и структура подложек, состав поверхностных функциональных групп, возможные отличия в морфологии поверхности и ее энергетических характеристиках также важны с точки зрения выявления закономерностей влияния структурно-химических характеристик полимерных пленок на их электретные свойства. Указанные полимеры обладают достаточно высокой температурой разложения, в особенности, фторсодержащие пленки. Важность температуры разложения полимерных пленок обусловлена применением метода исследования их электретных свойств, предполагающих воздействие на полимеры повышенных температур.

В качестве реагентов-модификаторов использовали трихлорид фосфора, тетрахлорид титана и оксохлорид ванадия (таблица 1). При выборе реагентов учитывали ранее проведенные экспериментальные работы, в которых были представлены результаты по влиянию модификаторов на функциональные свойства полимеров. Так, обработка подложек парами PCl_3

и TiCl_4 способствует изменению энергетических характеристик их поверхности, в частности, гидрофилизации/гидрофобизации, а также улучшению электретных характеристик и термоокислительной устойчивости [105, 153, 161], что является важным параметром в процессе исследования электретных свойств полученных композиций при повышенных температурах.

Таблица 1 – Характеристика объектов исследования и реагентов

Объект	Формула	$t_{\text{кип/разл.}},$ $^{\circ}\text{C}$	ϵ при частоте эл.поля 10^6 Гц	Физическое состояние при нормальных условиях
Политетрафторэтилен (ПТФЭ)	$(\text{C}_2\text{F}_4)_n$	415	1,9-2,2	Белая, полупрозрачная пленка
Сополимер тетрафторэтилена и гексафторпропилена [П(ТФЭ-ГФП)]	$(\text{C}_2\text{F}_4)_n(\text{C}_3\text{F}_6)_m$	>380	2,1	Бесцветная, прозрачная пленка
Полипропилен (ПП)	$(\text{C}_3\text{H}_6)_n$	130-160	2,2	Бесцветная, прозрачная пленка
Полиэтилен высокого давления (ПЭВД)	$(\text{C}_2\text{H}_4)_n$	103-137	2,3-2,4	Бесцветная, прозрачная пленка
Полиэтилентерефталат (ПЭТФ)	$(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4)_n$	350	3,1	Бесцветная, прозрачная пленка
Тетрахлорид титана	TiCl_4	136,4	-	Прозрачная бесцветная жидкость, дымящая на воздухе
Трихлорид фосфора	PCl_3	76,1	-	Бесцветная, дымящая во влажной среде жидкость с резким запахом
Оксохлорид ванадия	VOCl_3	126	-	Дымящая на воздухе прозрачная желтая жидкость

Таким образом, комплексный подход к созданию и изучению электретных материалов с использованием различных полимерных матриц и реагентов – модификаторов, а также анализ результатов ранее проведенных

исследований, могут служить основой при решении вопросов оптимизации состава, строения и свойств целевых продуктов.

Синтез титан-, фосфор- и ванадийсодержащих структур на поверхности полимеров осуществляли путем обработки их парами PCl_3 , TiCl_4 , VOCl_3 в потоке осушенного газа-носителя (воздух) на установке проточного типа (рис. 19) при температуре 100°C для ПТФЭ, П(ТФЭ-ГФП) и ПЭТФ, 80°C для ПП, 60°C для ПЭВД. Температурный режим синтеза для каждого полимерного материала устанавливали таким образом, чтобы при заданных условиях образцы были термически стабильны и не претерпевали фазовых превращений, перестройки кристаллической структуры или плавления, а также учитывали результаты ранее проведенных экспериментов [14, 20, 132].

Установка состоит из системы осушки газа-носителя (воздуха) (2, 3), который нагнетался с помощью микрокомпрессора (1) с контролем расхода ротаметром (4), емкостей с низкомолекулярными реагентами (5) и дистиллированной водой (6), реактора с резистивным нагревом (7), температуру в котором контролировали и регулировали с помощью узлов (8-10). Поглощение избытка реагента и газообразных продуктов реакции осуществляли в емкостях со щелочными водными растворами (11-12). Очистку и осушку газа-носителя проводили, пропуская его через последовательно расположенные адсорберы с цеолитом, силикагелем и пентаоксидом фосфора. Распределение газовых потоков осуществляли с помощью кранов 13-19.

Пленки помещали в реактор, где производили их обработку сухим воздухом (точка росы не хуже -55°C) в течение 40 минут. Ранее проведенные эксперименты свидетельствуют, что при данных степени осушки и времени продувки воздуха достаточно для удаления физически сорбированной воды [105, 153]. В соответствии с принципами метода МН, обработку парами реагентов проводили в условиях максимального удаления от равновесия путем подачи избытка паров соответствующего хлорида или воды, что должно было обеспечивать замещение всех реакционноактивных

функциональных групп на поверхности полимерной пленки и гарантировало воспроизводимость состава модифицированной поверхности.

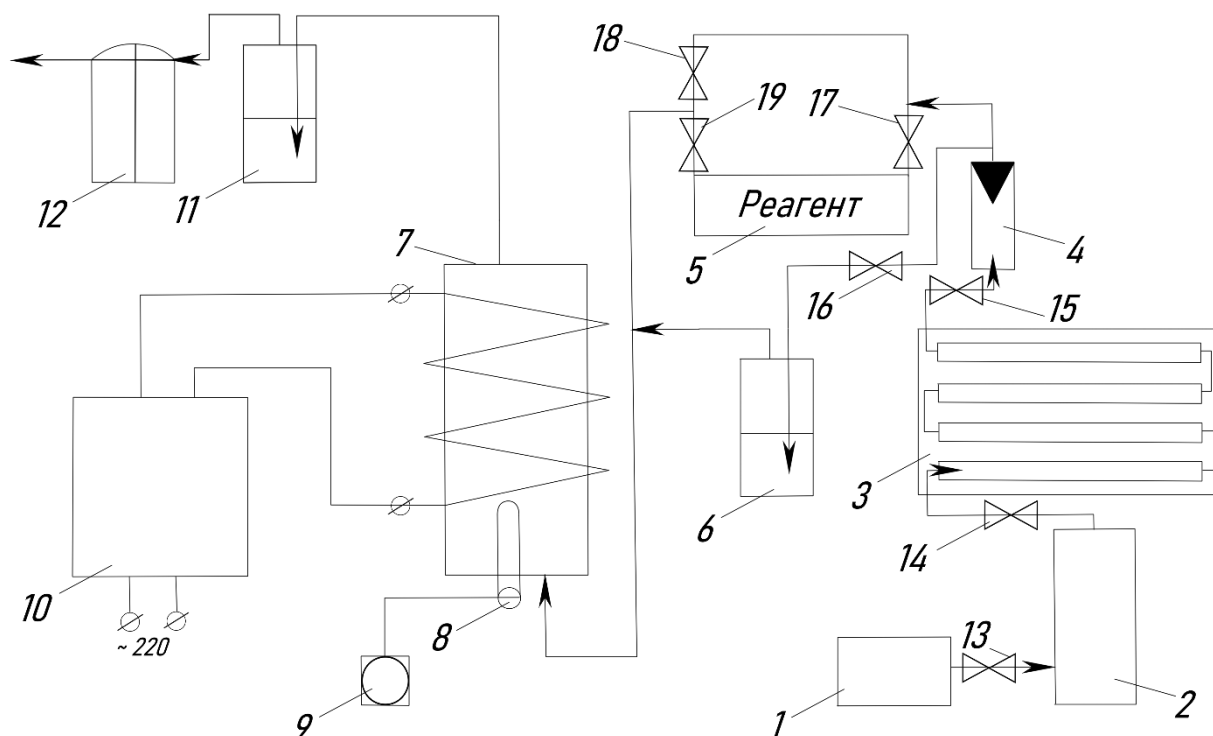


Рисунок 19 – Схема установки для проведения химического модифицирования полимерных материалов: 1 – микрокомпрессор; 2, 3 – блоки осушки газа-носителя; 4 – ротаметр; 5 – емкость с жидким реагентом (PCl_3 , TiCl_4 , VOCl_3); 6 – емкость с дистиллированной водой; 7 – обогреваемый реактор; 8 – термопара; 9 – регулятор температуры; 10 – автотрансформатор; 11 – барботер; 12 – поглотитель; 13-19 – краны.

Затем в реактор в токе осушенного газа-носителя подавали пары TiCl_4 , PCl_3 или VOCl_3 . Обработку полимеров парами реагента проводили в течение 10 минут [163]. После прекращения подачи реагента реактор продували осушенным газом-носителем для удаления избытка реагента и побочного газообразного продукта реакции - хлороводорода. Затем в реактор в потоке газа-носителя подавали пары воды. После завершения парового гидролиза из реактора потоком осушенного газа-носителя также удаляли избыток паров воды и образовавшегося хлороводорода. Контроль выделения

побочных продуктов осуществляли с помощью универсальной индикаторной бумаги. Об окончании процесса судили по прекращению выделения HCl.

Для синтеза двухкомпонентных систем повторяли цикл молекулярного наслаивания, используя другой реагент.

3.2 Методы исследования исходных и модифицированных полимерных пленок

3.2.1 АСМ-характеристики и исследование химического состава полимеров методом РФЭС

Морфологию поверхности исходных и модифицированных образцов пленок исследовали с применением атомно-силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47 Pro (NT-MDT, Россия) полуконтактным методом (tapping mode). Неразрушающий полуконтактный метод использовали в связи с тем, что полимерные матрицы не обладают высокой твердостью и прочностью к истиранию. Сканирование проводили в двух режимах – топографии и фазового контраста. В режиме топографии выявляли особенности морфологии поверхности исследуемых образцов по изменению частоты колебаний кантилевера, а режим фазового контраста позволял определять неоднородность поверхности путем анализа изменений угла наклона кантилевера к исследуемой поверхности, вызываемых адгезионными взаимодействиями, и косвенно оценить различия химического состава поверхности полимеров.

Анализ химического состава поверхности проводили выборочно для модифицированных образцов, обладавших наилучшими электретыными характеристиками. Пленки исследовали с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на электронном спектрометре Theta Probe с применением нейтрализатора заряда. Калибровку спектров

проводили по линии C1s ($E_{\text{св}} = 285$ эВ) у полимерных пленок, а для металлизированных с одной стороны по линии Al2p ($E_{\text{св}} = 72,9$ эВ).

3.2.2 Термоокислительные свойства и энергетические характеристики поверхности полимерных композиций

Так как изучение электретных свойств образцов осуществляли при воздействии на полимеры повышенных температур, также производили оценку изменения термостабильности материалов после синтеза. Термоокислительную устойчивость модифицированных полимерных материалов определяли с помощью дериватографа Q-1500D (МОМ, Венгрия) в интервале температур 25–650°C для композитов на основе ПТФЭ и П(ТФЭ-ГФП) и 25-500°C для ПП, ПЭВД и ПЭТФ при скорости нагрева 10 град/мин в воздушной среде.

С помощью термогравиметрического анализа исследовали изменение массы образцов в процессе нагревания, а дифференциально-термический анализ позволил установить тепловые эффекты, возникающие при химических взаимодействиях и физических превращениях, а также определить характеристические температуры максимумов этих изменений образцов.

Энергетические характеристики поверхности исходных и модифицированных полимерных пленок оценивали с помощью их краевых углов смачивания двумя тестовыми жидкостями на приборе DSA14 (Kruss, Германия), оборудованном ручной дозирующей системой. Воспроизводимость результатов оценивали по 5 параллельным измерениям, среднеквадратичное отклонение рассчитывали по формуле:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x - x_{\text{ср}})^2}{n \cdot (n - 1)}} \quad (1)$$

Пример расчета среднеквадратичного отклонения для 5 параллельных измерений краевого угла смачивания водой поверхности немодифицированной пленки ПТФЭ при относительной влажности среды 75% представлен в таблице 2.

Таблица 2 - Результаты измерения краевого угла смачивания водой немодифицированной пленки ПТФЭ

Образец	Краевой угол смачивания водой, θ , °						Среднеквадратичное отклонение, S
	θ_1	θ_2	θ_3	θ_4	θ_5	$\theta_{\text{ср}}$	
ПТФЭ исх.	91,8	91,1	92,4	91,3	90,1	91,3	1,1

Для всех измерений среднеквадратичное отклонение составляло не более 2°. В качестве тестовых жидкостей использовали дистиллированную воду с преобладающей полярной составляющей поверхностного натяжения и глицерин с преобладающей дисперсионной составляющей. На основании экспериментальных данных проводили расчет полной свободной энергии поверхности (СЭП), а также ее полярной и дисперсионной компонент по методу Фоукса [164]. Возможности прибора DSA14 позволяли производить расчеты в автоматическом режиме благодаря встроенным базам данных, содержащим энергетические характеристики тестовых жидкостей.

Расчет СЭП проводили по формуле:

$$\begin{cases} \gamma_{l1} \frac{(1 + \cos \theta_{l1})}{2} = \sqrt{\gamma_{l1}^d \cdot \gamma_s^d} + \sqrt{\gamma_{l1}^p \cdot \gamma_s^p} \\ \gamma_{l2} \frac{(1 + \cos \theta_{l2})}{2} = \sqrt{\gamma_{l2}^d \cdot \gamma_s^d} + \sqrt{\gamma_{l2}^p \cdot \gamma_s^p} \end{cases} \quad (2)$$

где θ_l – краевые углы смачивания тестовыми жидкостями;

γ_l , γ_l^d , γ_l^p – поверхностная энергия, ее дисперсионная и полярная компоненты для тестовых жидкостей соответственно;

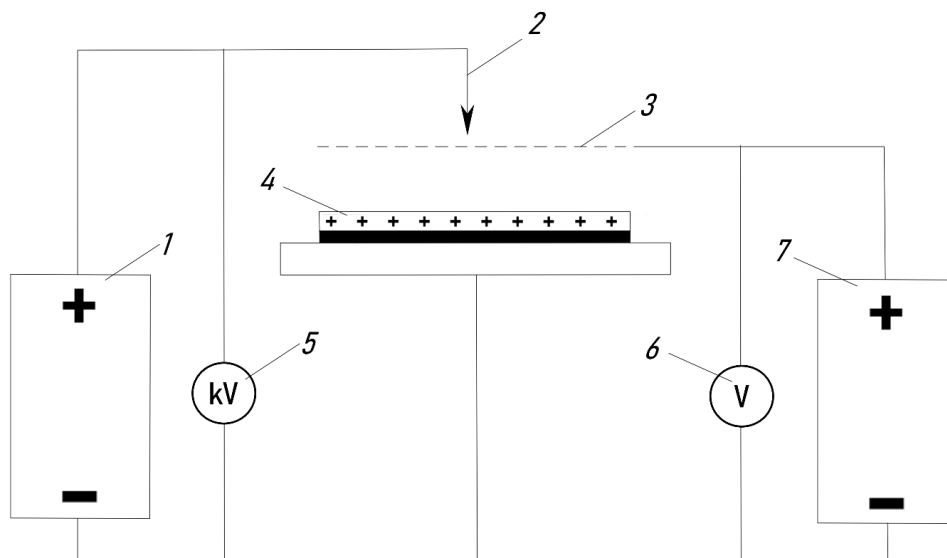
γ_s^d , γ_s^p – дисперсионная и полярная компоненты поверхностной энергии твердого тела соответственно.

Учитывая возможность эксплуатации композиционных материалов в различных условиях, исследовали влияние влагосодержания окружающей среды на энергетические характеристики поверхности полимеров. Для этого образцы пленок перед проведением исследования выдерживали при температуре 25°C в замкнутом объеме до постоянного веса над P_2O_5 (осушенные образцы, относительная влажность <5%) или при относительной влажности 75%.

3.2.3 Исследование электретного состояния полимерных пленок методом термостимулированной релаксации поверхностного потенциала

Электретирование (формирование заряда на поверхности) полимерных пленок производили с использованием установки с тремя электродами: катодом, анодом и управляющим сетчатым электродом между ними (рис. 20). Все полимерные пленки, кроме ПТФЭ, изначально металлизированного с одной стороны, были предварительно закреплены на алюминиевой подложке. Далее образцы, металлизированные с одной стороны (4), помещали между катодом и сеткой (3) в область образования коронного разряда с выдержкой в течение 30 с. Под воздействием заданного высокого напряжения (10-12 кВ), подаваемого на анод (2), происходила ионизация компонентов воздушной среды, и образующиеся положительные ионы двигались к сетчатому электроду, с помощью которого возможно регулировать распределение потока ионов по поверхности заряжаемого полимера и контролировать значение формирующегося потенциала поверхности. Образцы заряжали до требуемого начального поверхностного потенциала V_0 (+215 В для ПТФЭ, +1800 В для П(ТФЭ-ГФП), ПП, ПЭ, +1000 В для ПЭТФ), который задавался с помощью сетчатого электрода. Выбор величин начального потенциала, согласно литературным данным, для

полимерных материалов обусловлен тем, что разные полимеры проявляют наилучшие электретные свойства при различных значениях V_0 [132].



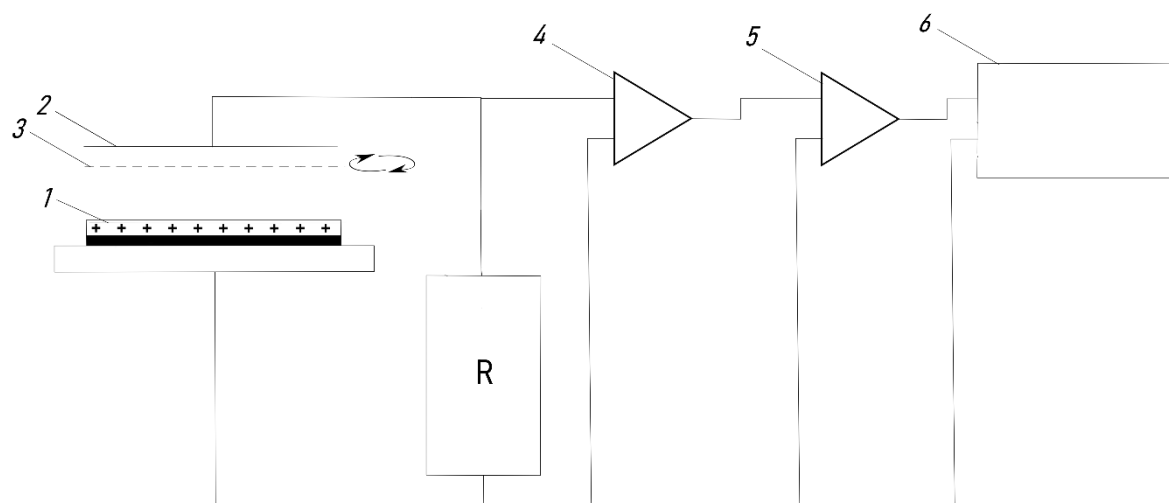
1 – высоковольтный источник с возможностью изменения полярности для подачи напряжения на игольчатый электрод; 2 – коронирующий игольчатый электрод (анод); 3 – сетчатый электрод, 4 – заряжаемый образец (черным цветом обозначен слой металлизации), расположенный на катоде; 5 – киловольтметр; 6 – цифровой вольтметр; 7 – стабилизированный источник питания с возможностью изменения полярности для подачи напряжения на сетчатый электрод

Рисунок 20 – Схема установки для электретирования поверхности полимерных материалов с помощью коронного разряда

Стабильность электретных характеристик исходных и модифицированных полимерных пленок оценивали методом термостимулированной релаксации поверхностного потенциала (ТСРПП), подробно описанном в работах [157, 158]. Суть метода ТСРПП заключается в экспериментальном определении зависимости поверхностного потенциала заряженного образца от температуры (рис. 21).

Образец (1) помещали на металлический резистивный нагревательный элемент, где происходил их нагрев с постоянной скоростью 8,15 град/мин.

Над образцами располагался экранированный вращающимся диском с отверстиями (3) электрод (2), с помощью которого регистрировали изменение поверхностного потенциала образцов в зависимости от температуры.



1 – заряженная полимерная пленка с металлизацией; 2 – измерительный электрод, экранированный диском с отверстиями; 3 – вращающийся диск с отверстиями; 4 – усилитель; 5 – аналого-цифровой преобразователь; 6 – регистрирующий прибор.

Рисунок 21 – Блок-схема установки для термостимулированной релаксации поверхностного потенциала

Стабильность электретного заряда полимерных материалов, как правило, оценивают по температуре начала спада заряда и температуре, при которой $V/V_0 = 0,5$ (температура полуспада заряда) [132]. В данной работе стабильность заряда электретов главным образом оценивали по температуре полуспада заряда, используя значения температуры начала спада заряда как вспомогательную характеристику для уточнения механизмов процесса релаксации.

Экспериментальные данные ТСРПП обрабатывали с помощью специального программного обеспечения для получения расчетных энергетических спектров центров захвата заряда. Расчеты проводили с помощью программы «Виртуальный эксперимент 2.5» [165], в основе которой лежит модель релаксации поверхностного заряда в электретах, разработанная в соответствии с теорией Симмонса [166]. При построении энергетических спектров ловушек в работе использовали значения частотных факторов, рассчитанные ранее: для исходных образцов ПТФЭ и П(ТФЭ-ГФП) частотный фактор равен $7 \cdot 10^{13}$ и $1 \cdot 10^{13}$ Гц, для модифицированных $5 \cdot 10^{12}$ и $7,3 \cdot 10^{12}$ Гц соответственно [167]; частотные факторы исходных и модифицированных образцов ПП равны $1 \cdot 10^9$ Гц [168]; частотный фактор всех образцов ПЭВД и ПЭТФ равен $1 \cdot 10^{13}$ Гц.

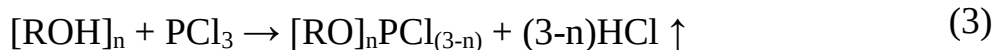
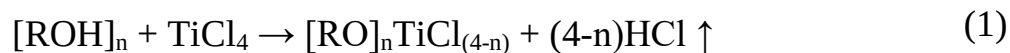
4 Синтез и электретные характеристики образцов полимерных пленок, модифицированных путем их обработки парами галогенидов титана, фосфора и ванадия

4.1 Модифицированные полимерные композиционные материалы

Композиционные материалы на основе ПТФЭ, П(ТФЭ-ГФП), ПП, ПЭВД и ПЭТФ различались видом использованных реагентов (PCl_3 , TiCl_4 , VOCl_3) при их модифицировании, а также количеством циклов (1 или 2) и последовательностью обработки полимерных матриц (таблица 3, схемы 1-6 возможных реакций).

На основании анализа литературных источников [155, 156], присоединение элементсодержащих группировок может осуществляться за счет наличия функциональных групп на поверхности полимеров, таких, как, например, гидроксильные группы. Схемы возможных реакций, протекающих на поверхности пленок в процессе синтеза с использованием тетрахлорида

титана (схемы 1-2) и трихлорида фосфора (схемы 3-4), можно представить следующим образом:



Для оксохлорида ванадия:



где R – элементарное звено цепи полимерного материала.

Как было показано в работе [153], в ходе синтеза фосфорсодержащих моно- и двухкомпонентных систем на поверхности полимеров возможно окисление трихлорида фосфора до POCl_3 в воздушной среде. Таким образом привитые фосфорсодержащие наноструктуры могут содержать в своем составе пятивалентный фосфор (см. п. 5. 4).

Таблица 3 – 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

Также следует отметить, что для ПП и П(ТФЭ-ГФП) возможно несколько вариантов прививки двухкомпонентных систем – к первичным, вторичным и третичным атомам углерода. Исходя из анализа результатов ранее проведенных исследований [169], гипотетические схемы привитых элементоксидных структур на поверхности полимерных пленок можно представить следующим образом (рисунок 22):

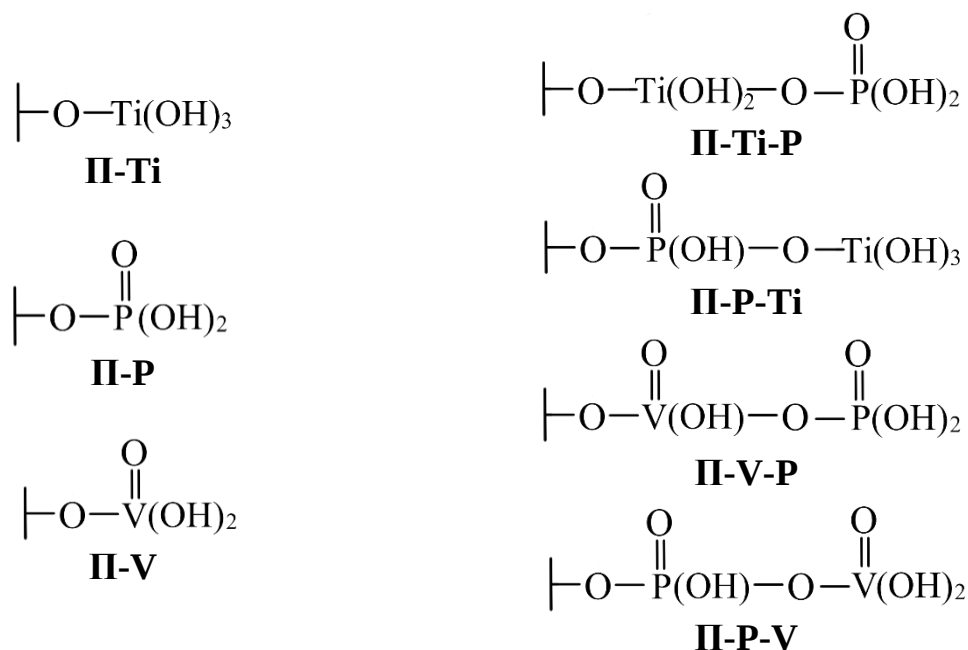
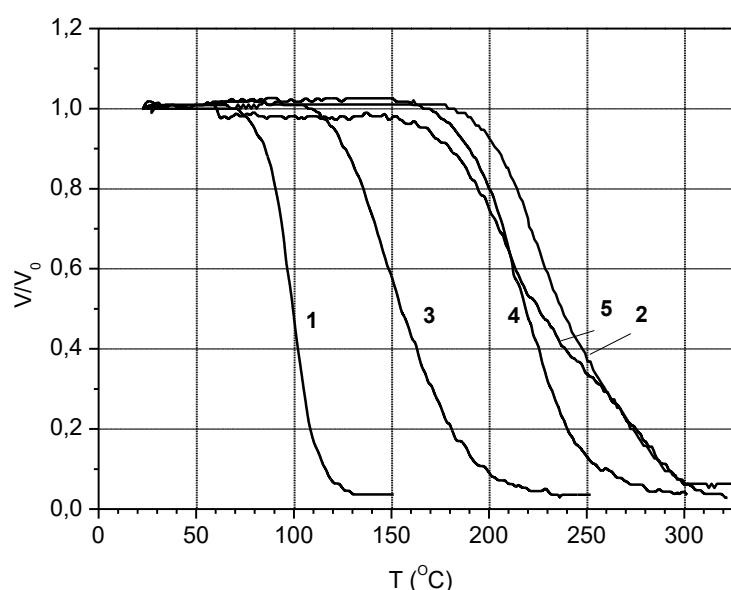


Рисунок 22 – Гипотетические схемы моно- и двухкомпонентных элементоксидных структур на поверхности модифицированных образцов полимерных пленок (П - полимер)

4.2 Термостабильность электретного состояния исходных и модифицированных полимерных пленок

Из данных термостимулированной релаксации поверхностного потенциала следует, что для всех модифицированных образцов ПТФЭ наблюдается повышение стабильности электретного заряда (рис. 23 и 24). При этом в группе ПТФЭ-Ti – ПТФЭ-P – ПТФЭ-Ti-P – ПТФЭ-P-Ti для титансодержащих продуктов, независимо от их состава, полученные данные близки, а температура, при которой $V/V_0 \approx 0,5$, возрастает в ряду ПТФЭ → ПТФЭ-P → ПТФЭ-Ti-P → ПТФЭ-P-Ti → ПТФЭ-Ti и составляет около 99,

154, 219, 225°C, 237°C, соответственно. Полученные зависимости свидетельствуют, что в релаксации электретного состояния в модифицированных образцах наиболее существенную роль играют ловушки, связанные с титансодержащими структурами на поверхности [170, 171]. Повышение стабильности заряда в образцах, содержащих на поверхности титан- и фосфорсодержащие структуры, происходит, по всей видимости, за счет образования более высокоэнергетических центров захвата заряда, связанных с такими структурами.

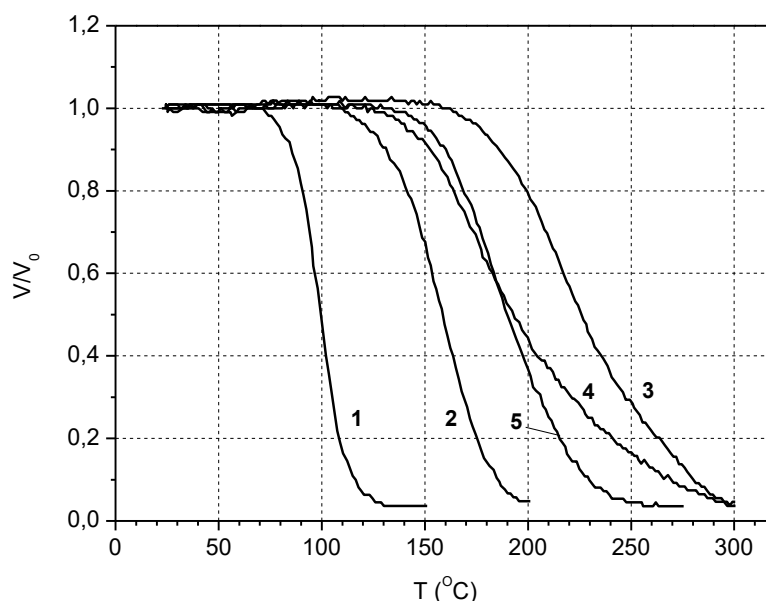


1 – исходный образец; 2 – титансодержащий образец; 3 – фосфорсодержащий образец; 4 – образец с системой Ti-P; 5 – образец с системой P-Ti.

Рисунок 23 – Термостимулированная релаксация поверхностного потенциала в исходном и модифицированных образцах ПТФЭ

Для всех модифицированных образцов ПТФЭ также наблюдается повышение стабильности электретного заряда, а температура, при которой $V/V_0 \approx 0.5$ возрастает в ряду ПТФЭ → ПТФЭ-Р → ПТФЭ-Р-V → ПТФЭ-V-Р → ПТФЭ-V и составляет около 99, 160, 185, 190, 225 °C, соответственно (рис. 24).

Из данных термостимулированной релаксации поверхностного потенциала следует, что наиболее стабильными электретными характеристиками обладают образцы ПТФЭ с ванадийсодержащими структурами. Это справедливо как для монокомпонентных, так и для двухкомпонентных систем. Самым стабильным электретом является ПТФЭ-V, в то время как образцы ПТФЭ с двухкомпонентными системами хоть и превосходят фосфорсодержащий образец по стабильности электретного заряда, но уступают монокомпонентной ванадийоксидной системе на ПТФЭ также, как в группе образцов ПТФЭ-Ti – ПТФЭ-P – ПТФЭ-Ti-P – ПТФЭ-P-Ti стабильность электретного состояния пленок с системами Ti-P и P-Ti не превосходит стабильность титансодержащего образца. Такой эффект может быть обусловлен влиянием влажности окружающей среды на электретные характеристики и удельную поверхностную проводимость полимеров. Судя по всему, при контакте модифицированной полимерной пленки с влажной средой может происходить присоединение молекул воды к атомам фосфора в составе двухкомпонентных систем [172]. Известно, что релаксация электретного гомозаряда связана с удельной поверхностной проводимостью полимерной пленки, на которую оказывает влияние относительная влажность среды, в которой выдерживается электретный материал [173]. Избыточный отрицательный заряд на атомах фосфора в двухкомпонентных системах, потенциально позволяющий образовывать высокоэнергетические центры захвата электретного заряда, нивелируется физически сорбированной водой, из-за которой происходит формирование проводящих каналов в объеме фторполимерной пленки, и, как следствие, увеличение удельной поверхностной проводимости.



1 – исходный образец; 2 – фосфорсодержащий образец; 3 – ванадийсодержащий образец; 4 – образец с системой V-P; 5 – образец с системой P-V.

Рисунок 24 – Термостимулированная релаксация поверхностного потенциала в исходном и модифицированных образцах ПТФЭ

Как следует из зависимостей ТСРПП для П(ТФЭ-ГФП) (рис. 25), для всех образцов, модифицированных монокомпонентными Ti-, P- и V-оксидными системами, наблюдается повышение стабильности электретоного заряда. Температура, при которой $V/V_0 \approx 0,5$, в ряду П(ТФЭ-ГФП) → П(ТФЭ-ГФП)-P → П(ТФЭ-ГФП)-Ti → П(ТФЭ-ГФП)-V составляет около 115, 170, 187 и 215°C, соответственно. При этом кривые ТСРПП для исходного и модифицированных образцов имеют разный характер. Так, для немодифицированного П(ТФЭ-ГФП) и образца с P-оксидной системой на поверхности (рис. 25, кривые 1 и 3) наблюдается практически мгновенное начало спада поверхностного потенциала – уже при ~50°C, и впоследствии уменьшение потенциала происходит постепенно. У П(ТФЭ-ГФП)-Ti (рис. 25, кривая 2) потенциал поверхности начинает уменьшаться при ~145°C, после чего наблюдается его равномерное снижение, которое, однако, происходит в меньшем диапазоне температур, чем у других образцов. Ванадийсодержащий образец отличается наибольшей стабильностью электретоного заряда. Из

зависимости ТСРПП для П(ТФЭ-ГФП)-V (рис. 25, кривая 4) следует, что характер релаксации его поверхностного потенциала меняется с увеличением температуры, что, по-видимому, свидетельствует об участии в релаксационных процессах разных групп ловушек заряда.

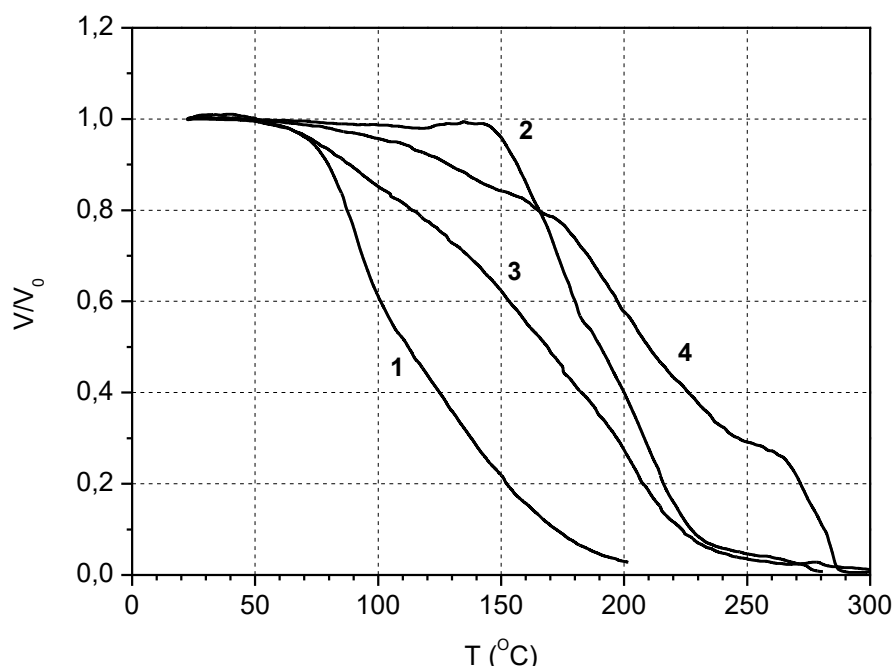


Рисунок 25 – Термостимулированная релаксация поверхностного потенциала в исходном и модифицированных образцах П(ТФЭ-ГФП): 1 – исходный образец; 2 – титансодержащий образец; 3 – фосфорсодержащий образец; 4 – ванадийсодержащий образец.

Для образцов П(ТФЭ-ГФП), модифицированных двухкомпонентными системами, было показано, что в ряду П(ТФЭ-ГФП) → П(ТФЭ-ГФП)-Р-Тi → П(ТФЭ-ГФП)-Р → П(ТФЭ-ГФП)-Ti-Р → П(ТФЭ-ГФП)-Ti наибольшей стабильностью электрета заряда обладает титансодержащий образец и П(ТФЭ-ГФП)-Ti-Р (рис. 26, кривые 2 и 4). Видно, что данные образцы имеют идентичный механизм релаксации, и образец с титан-фосфороксидной системой на поверхности лишь незначительно уступает в стабильности электрета заряда титансодержащему П(ТФЭ-ГФП), но превосходит фосфорсодержащий образец. Однако пленку с системой Р-Тi характеризует

значительное ухудшение электретных свойств по сравнению с П(ТФЭ-ГФП) с монокомпонентными системами на поверхности. В связи с полученными данными можно сделать вывод о взаимном влиянии фосфор- и титансодержащих добавок, а также о влиянии на электретные свойства полимера последовательности обработки реагентами.

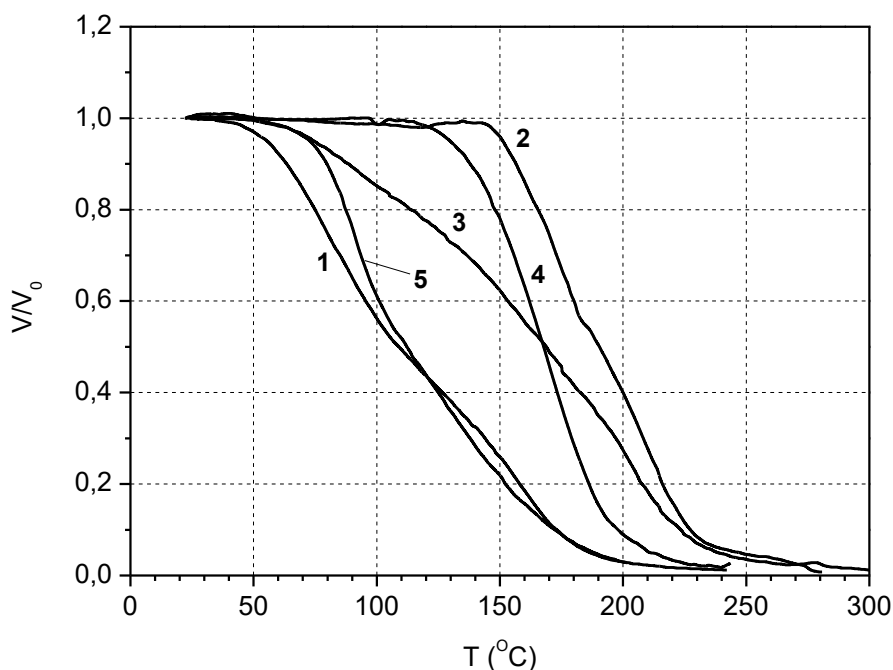


Рисунок 26 – Термостимулированная релаксация поверхностного потенциала в исходном и модифицированных образцах П(ТФЭ-ГФП): 1 – исходный образец; 2 – титансодержащий образец; 3 – фосфорсодержащий образец; 4 – образец с системой Ti-P; 5 – образец с системой P-Ti.

В ряду П(ТФЭ-ГФП) → П(ТФЭ-ГФП)-P → П(ТФЭ-ГФП)-P-V → П(ТФЭ-ГФП)-V-P → П(ТФЭ-ГФП)-V наилучшими электретными характеристиками обладают образцы П(ТФЭ-ГФП)-V и П(ТФЭ-ГФП)-V-P (рис. 27, кривые 3 и 4). Показано, что образцы с двойными P-V и V-P системами обладают практически одинаковой стабильностью электретного заряда, однако, механизм релаксации поверхностного потенциала П(ТФЭ-ГФП)-V-P отличается от релаксации П(ТФЭ-ГФП)-P-V в интервале температур ~50-175°C. В этом интервале электретный заряд на поверхности

П(ТФЭ-ГФП)-V-P более стабилен, по-видимому, из-за формирования на его поверхности более высокоэнергетических центров захвата заряда, чем у П(ТФЭ-ГФП)-P-V. Это также указывает на влияние последовательности введения элементсодержащих добавок в составе двухкомпонентных систем на электретенные свойства полимерного материала.

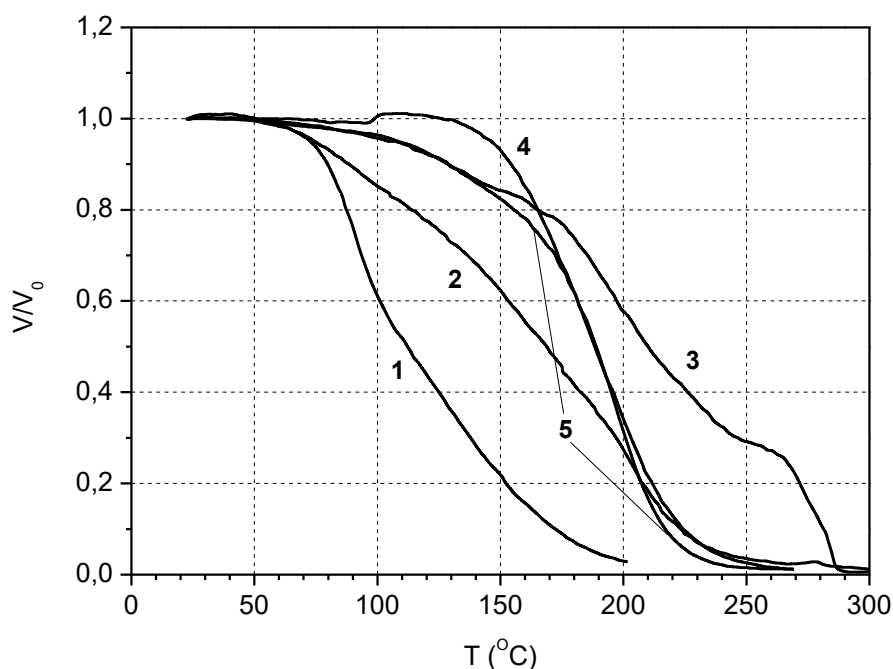


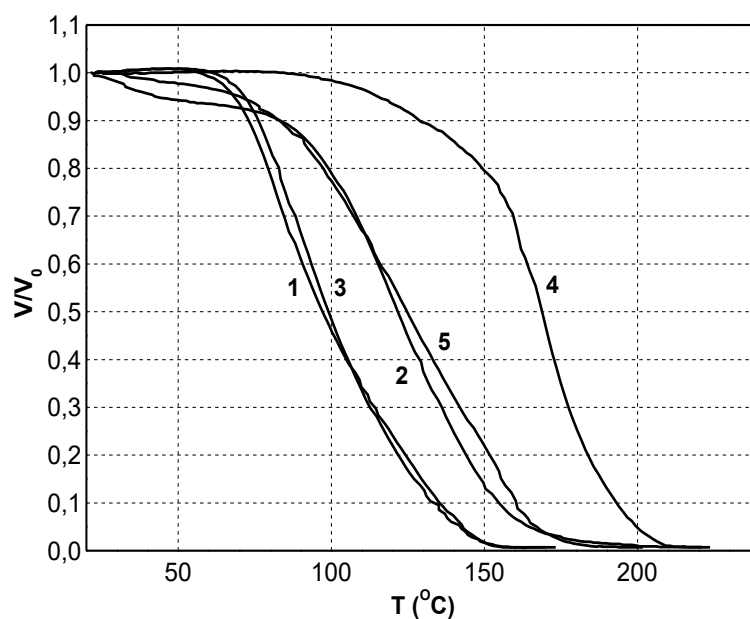
Рисунок 27 – Термостимулированная релаксация поверхностного потенциала в исходном и модифицированных образцах П(ТФЭ-ГФП): 1 – исходный образец; 2 – фосфорсодержащий образец; 3 – ванадийсодержащий образец; 4 – образец с системой V-P; 5 – образец с системой P-V.

Видно, что среди образцов, модифицированных двухкомпонентными системами, наибольшую стабильность электретенного заряда имеют образцы с системами, в которых фосфороксидные структуры располагаются на поверхности (П(ТФЭ-ГФП)-Ti-P и П(ТФЭ-ГФП)-V-P). Кроме того, их электретенные характеристики превосходят образец П(ТФЭ-ГФП) с монокомпонентной фосфороксидной системой. Можно предположить, что в составе упомянутых двухкомпонентных систем титан и ванадий играют роль

добавки-синергиста по отношению к фосфору, способствуя улучшению электретных свойств П(ТФЭ-ГФП).

Результаты исследований стабильности электретных свойств модифицированных образцов ПП представлены на рис. 28 и 29.

Как следует из представленных результатов, модифицирование поверхности ПП монокомпонентной фосфорсодержащей системой практически не оказывает влияния на термостабильность его электретного заряда. Титансодержащие группировки на поверхности ПП, как одиночные, так и в составе системы Р-Ті, способствуют слабой стабилизации электретных характеристик полимера. Однако у образца ПП с двойной Ті-Р-системой на поверхности наблюдается резкое возрастание термостабильности электретного заряда.



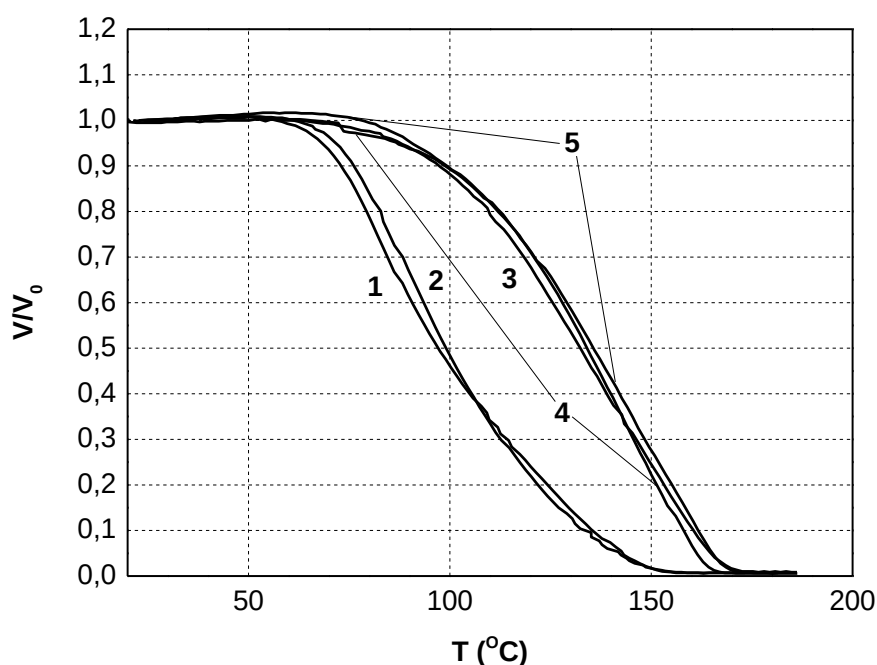
1 – исходный образец; 2 – титансодержащий образец; 3 – фосфорсодержащий образец; 4 – образец с системой Ті-Р; 5 – образец с системой Р-Ті.

Рисунок 28 – Термостимулированная релаксация поверхностного потенциала в исходном и модифицированных образцах ПП

Сравнивая электретные характеристики образца ПП-Ті-Р и пленки с такой же двухкомпонентной системой ПТФЭ-Ті-Р, рассмотренной ранее,

можно отметить, что при одинаковой последовательности обработки соответствующими реагентами для образца ПТФЭ-Ti-P не происходит скачкообразного увеличения стабильности электретного заряда, как у ПП.

Рассматривая группу ПП $\rightarrow$ ПП-P $\rightarrow$ ПП-V-P $\rightarrow$ ПП-P-V $\rightarrow$ ПП-V можно отметить, что модифицирование ПП одиночными ванадийсодержащими структурами приводит к наиболее значительной стабилизации электретного заряда полимера (рис. 29). Образцы с двойными P-V и V-P системами обладают стабильностью электретного заряда, сравнимой со стабильностью ванадийсодержащего электрета на основе ПП.



1 – исходный образец; 2 – фосфорсодержащий образец; 3 – ванадийсодержащий образец; 4 – образец с системой V-P; 5 – образец с системой P-V.

Рисунок 29 – Термостимулированная релаксация поверхностного потенциала в исходном и модифицированных образцах ПП

Отмеченное свидетельствует о том, что в процессе релаксации заряда основную роль играют ловушки, связанные с ванадийоксидными системами на поверхности, в то время, как фосфорсодержащие ловушки, по-видимому, участвуют лишь в процессе так называемого перезахвата заряда [132].

В работе [174] было показано, что модифицирование пленок ПЭВД моно- и двухкомпонентными титан- и фосфорсодержащими структурами приводит к значительной стабилизации электретного состояния полимерной матрицы. Пленки, модифицированные одиночными титан- и фосфорсодержащими структурами, а также двухкомпонентной системой P-Ti, характеризовались температурой полуспада заряда $\sim 105-110^\circ\text{C}$, в то время как образец полиэтилена, модифицированный системой Ti-P, достигал 50%-ой релаксации уже при 76°C . Данные ТСРПП образцов ПЭВД, обработанных парами PCl_3 , VOCl_3 и H_2O показали, что модифицирование пленок ПЭВД фосфор- и ванадийсодержащими структурами так же приводит к увеличению стабильности электретного заряда полиэтилена (рисунок 30), однако, в зависимости от элемента-модификатора, характер релаксации заряда различается. Так, для ПЭВД-P на кривой ТСРПП наблюдается один релаксационный процесс, как и для немодифицированной пленки, а для ПЭВД-V кривая ТСРПП имеет видимый перегиб в области $100-110^\circ\text{C}$, что указывает на протекание двух различных процессов релаксации. Пленка ПЭВД с двухкомпонентной системой P-V обладает незначительно большей стабильностью электретного состояния, чем ПЭВД с одиночными фосфорсодержащими структурами, а ПЭВД-V-P показывает наилучшую термостабильность электретного заряда. Можно отметить, что в данной системе наблюдается синергический эффект ванадия по отношению к фосфору.

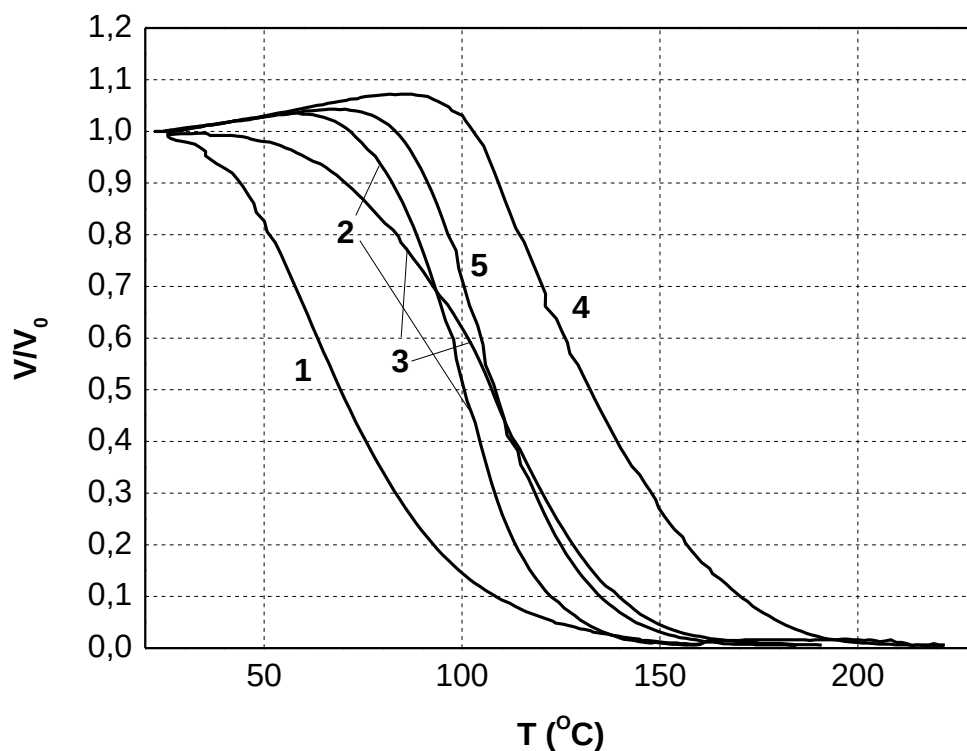


Рисунок 30 – Термостимулированная релаксация поверхностного потенциала в исходном и модифицированных образцах ПЭВД: 1 – исходный образец; 2 – фосфорсодержащий образец; 3 – ванадийсодержащий образец; 4 – образец с системой V-P; 5 – образец с системой P-V.

Для более полной оценки влияния химической природы полимерной матрицы на электретные характеристики композиционных материалов сравнивали характер изменения электретных свойств неполярных полимерных пленок и полярного полиэтилентерефталата после химического модифицирования. Обработка полиэфирной пленки ПЭТФ фосфорсодержащим реагентом привела к незначительному ухудшению термостабильности электретного заряда, а модифицирование титансодержащими группировками и двойными P-Ti и Ti-P системами позволило незначительно стабилизировать электретные характеристики ПЭТФ (рис. 31).

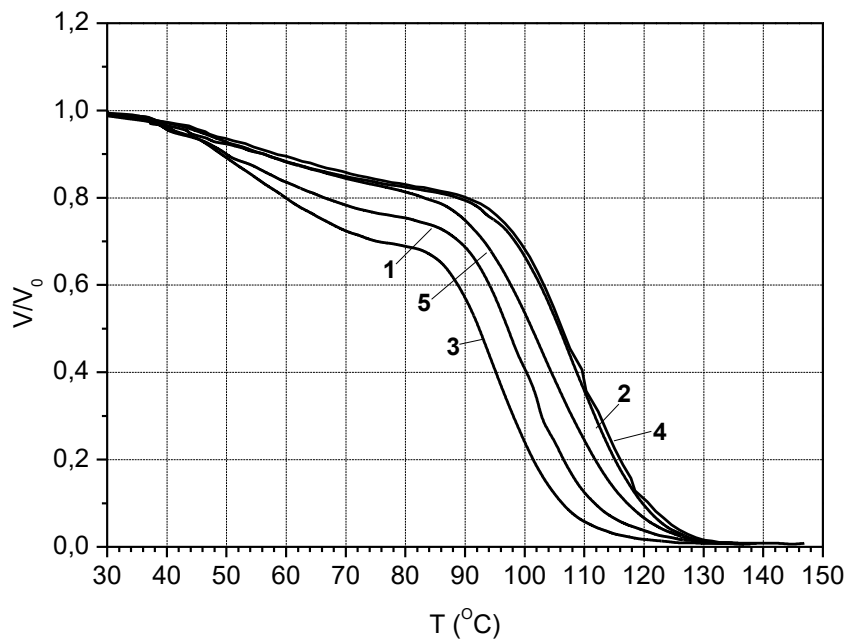


Рисунок 31 – Термостимулированная релаксация поверхностного потенциала в исходном и модифицированных образцах ПЭТФ: 1 – исходный образец; 2 – титансодержащий образец; 3 – фосфоросодержащий образец; 4 – образец с системой Ti-P; 5 – образец с системой P-Ti

Ввиду того, что ПЭТФ относится к полярным полимерным материалам, можно предположить, что механизм релаксации поверхностного потенциала преимущественно заключается в переориентации диполей на поверхности и в объеме полимерной пленки. В данном случае, поверхностное модифицирование ПЭТФ является недостаточным условием для стабилизации его электретных характеристик. В дальнейшем материалы исследования образцов на основе ПЭТФ вынесены в приложение Б.

Таким образом, стабилизация электретного состояния полимерных материалов различается в зависимости от химического состава подложки, однако прослеживается общая тенденция – обработка поверхности фторполимеров, ПП и ПЭВД оксохлоридом ванадия с последующим образованием ванадийсодержащих структур на поверхности полимерных пленок способствует наиболее сильному повышению стабильности их электретного заряда, что справедливо как для моно-, так и для двухкомпонентных систем. Однако модифицирование элементоксидными

структурами поверхности полярного полиэтилентерефталата не оказывает значительного влияния на его электретные свойства ввиду того, что механизм релаксации электретного заряда в таком полимерном материале носит принципиально другой характер и заключается в переориентации поляризованных диполей в объеме материала, а не на его поверхности [78].

5 Физико-химические исследования модифицированных электретных полимеров

5.1 Морфология поверхности синтезированных образцов полимерных пленок

Данные АСМ-исследований поверхности фторполимерных пленок свидетельствуют о том, что химическое модифицирование ПТФЭ элементоксидными структурами оказывает незначительное влияние на морфологию поверхности полимера (рис. 32). Это может быть связано с малым количеством привитых функциональных групп на поверхности вследствие высокой химической стойкости полимера, и, соответственно, малой концентрацией дефектов структуры, являющихся центрами хемосорбции.

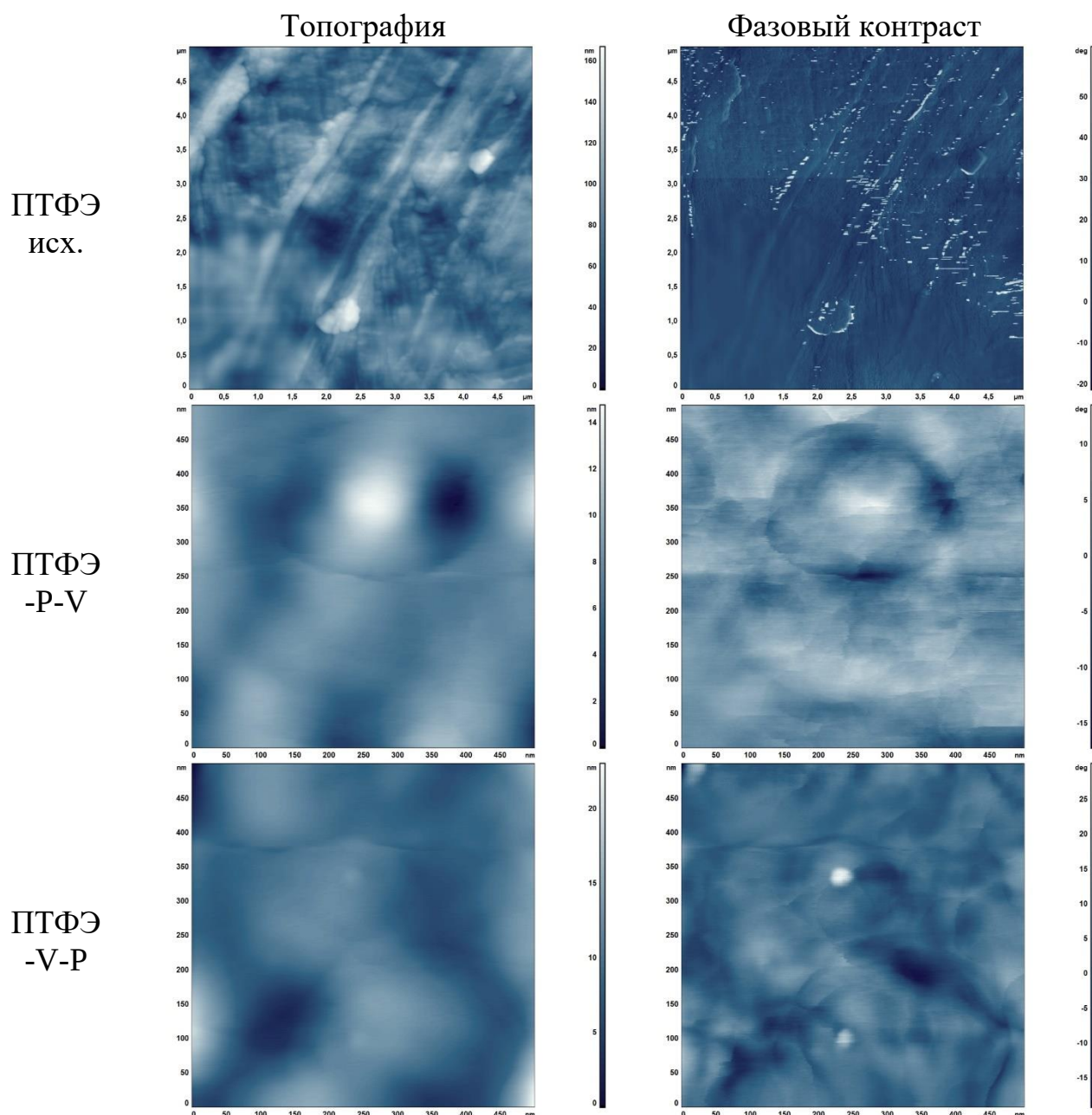


Рисунок 32 – АСМ-реконструкция поверхности исходного и модифицированного образцов ПТФЭ

Однако для двухкомпонентных систем P-V и V-P на ПТФЭ характерно образование областей с латеральными размерами соответственно ~ 200 нм и ~ 150 нм, отличающихся по адгезионным свойствам от поверхности исходной подложки, то есть эти области имеют химический состав, отличный от поверхности исходного полимера. Известно, что соединения фосфора обладают высокой гидролитической активностью, поэтому можно

предположить, что данные структуры являются Р-V и V-R-содержащими центрами, вокруг которых формируется гидратная оболочка.

На поверхности модифицированных образцов П(ТФЭ-ГФП), в отличие от ПТФЭ, как в моно-, так и в двухкомпонентных системах, областей с иными адгезионными характеристиками не наблюдается. Это может быть связано с тем, что, из-за особенностей строения полимерной цепи П(ТФЭ-ГФП) по сравнению с ПТФЭ, ванадий-фосфорсодержащие структуры могут формироваться при взаимодействии модификаторов как на перфторметильной группе, так и с атомами углерода в основной полимерной цепи (рис. 33). По-видимому, перфторметильные группы с V-R-системами, имеющими в составе фосфор с меньшим отрицательным зарядом δ_1^- , затрудняют доступ воды к ванадий-фосфороксидным структурам на основной полимерной цепи с более отрицательно заряженным атомом фосфора (δ_2^-), способным активно сорбировать воду.

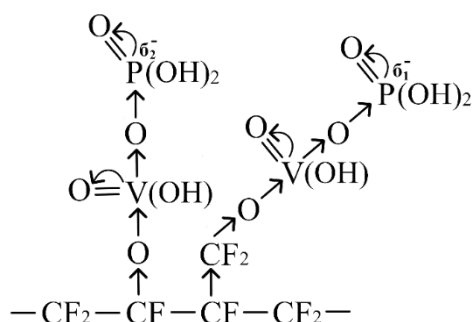


Рисунок 33 – Схема распределения электронной плотности ванадий-фосфороксидных структур на поверхности П(ТФЭ-ГФП)

Пленки ПП, обработанные парами трихлорида фосфора и воды, обладают поверхностью с областями, отличающимися по адгезионным свойствам от поверхности полимерной пленки (рис. 34). Принимая во внимание вышеуказанную гидролитическую активность фосфора, можно предположить, что данные области представляют собой фосфороксидные структуры, окруженные гидратной оболочкой [175]. На изображении,

полученном в режиме фазового контраста, стоит отметить неравномерность распределения фосфорсодержащих группировок по поверхности полипропилена. Можно высказать предположение, что наибольшая концентрация функциональных групп наблюдается на границах аморфной и кристаллической фаз полимера. Обработка ПП парами VOCl_3 привела к появлению углублений на поверхности полимера диаметром $\sim 0,5\text{--}1$ мкм. Ввиду окисляющих свойств реагента данные углубления могут являться растравленными участками поверхности ПП. На изображении, полученном в режиме фазового контраста, наблюдаются области, для которых характерны существенные различия в адгезионных свойствах по сравнению с поверхностью исходной полимерной матрицы.

Двухкомпонентные системы Ti-P и V-P также способствуют образованию на поверхности пленки ПП четко выраженных участков, где проявляется существенное различие в адгезионных свойствах по сравнению с подложкой. Данные области, как в образце ПП-P, могут являться гидратированными участками вокруг фосфорсодержащих группировок (рис. 35). Пленка ПП-P-Ti является однородной по адгезионным характеристикам аналогично с образцом ПП-Ti. В данном случае обработка фосфорсодержащей пленки парами тетрахлорида и воды способствует, по-видимому, затруднению доступа молекул воды к атомам фосфора. Поверхность ПП-P-V, как и ПП-V, обладает углублениями, предположительно возникшими в результате частичного травления поверхности полимера при обработке парами VOCl_3 . При этом данные области имеют меньшие размеры, чем у ПП-V – от 0,2 до 0,8 мкм.

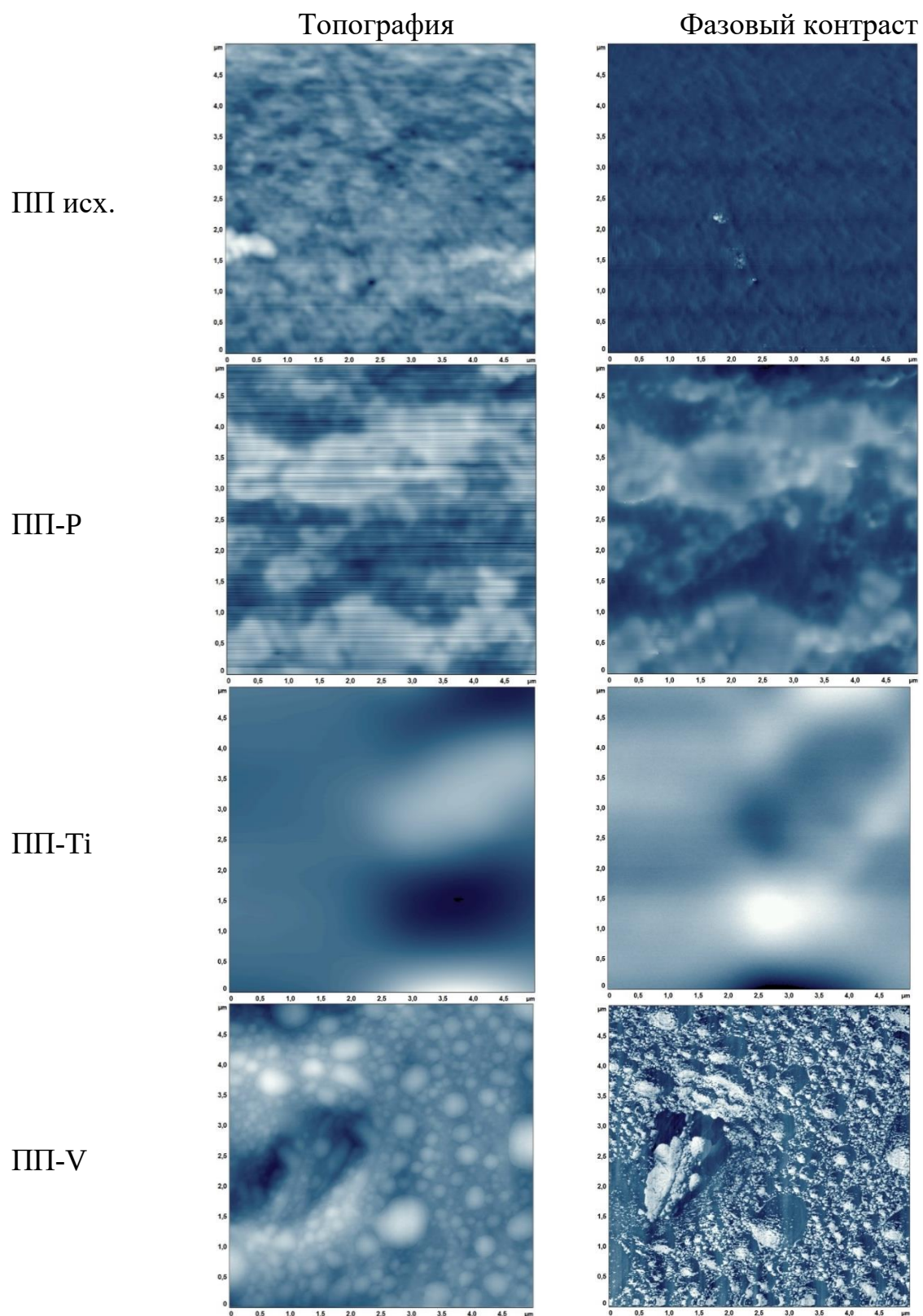


Рисунок 34 - АСМ-реконструкция поверхности полипропилена, модифицированного монокомпонентными элементоксидными системами

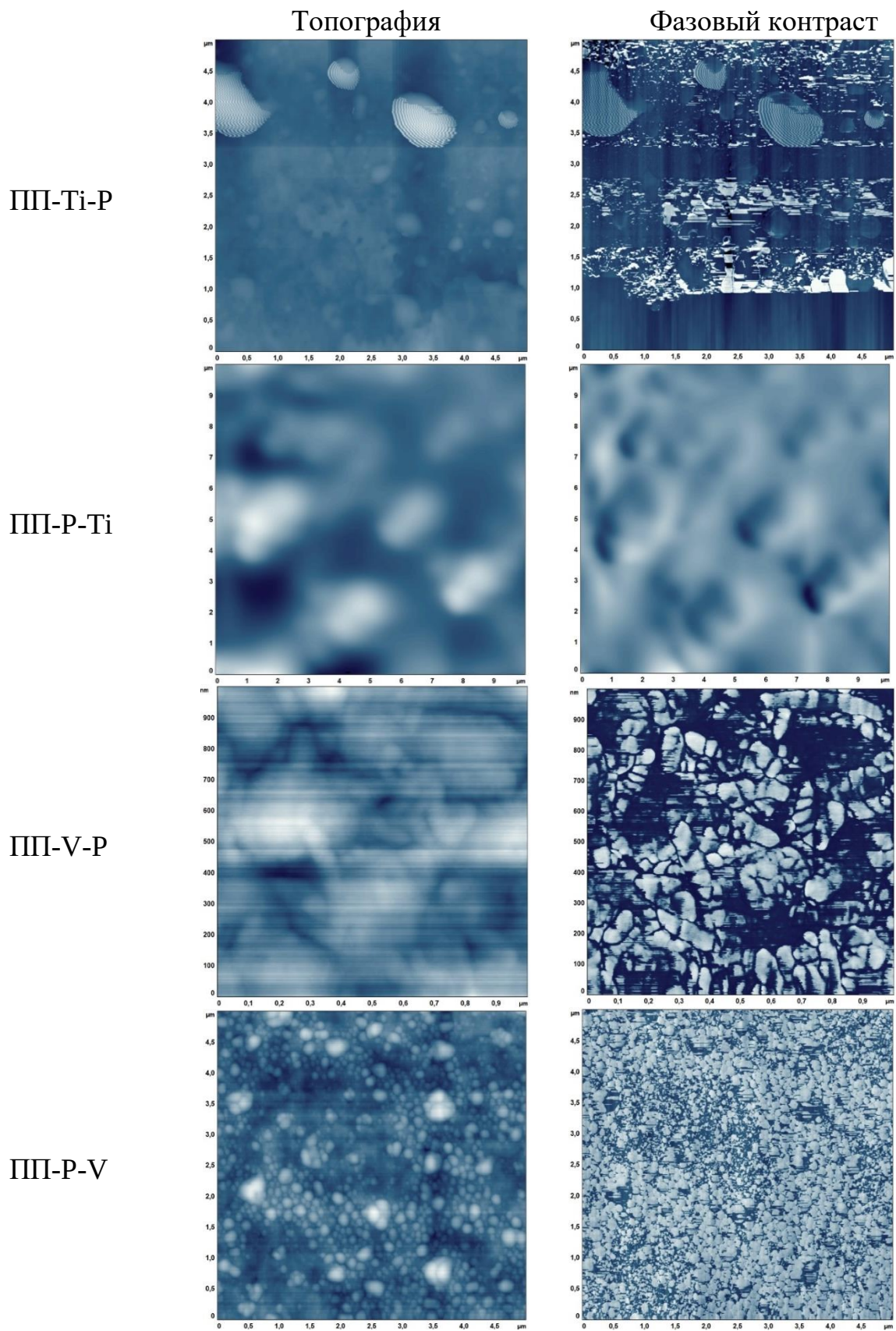


Рисунок 35 - АСМ-реконструкция поверхности полипропилена, модифицированного двухкомпонентными элементоксидными системами

На поверхности образцов ПЭВД с монокомпонентной фосфорсодержащей системой после модифицирования появляются одиночные участки с иным химическим составом с латеральными размерами, не превышающими 0,1 мкм.

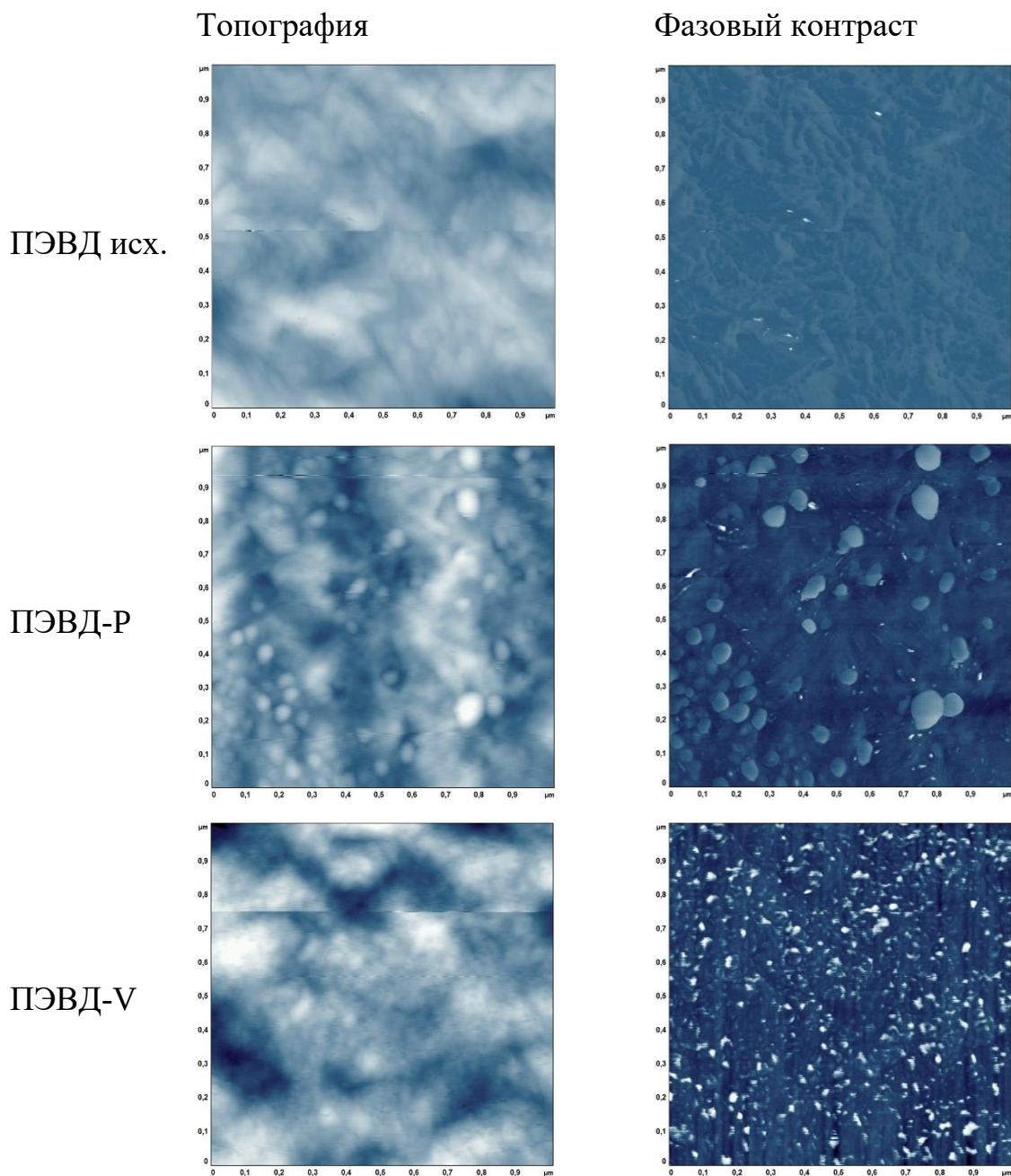


Рисунок 36 – АСМ-реконструкция поверхности полиэтилена, модифицированного монокомпонентными элементоксидными системами

Как и у ПП-Р, данные участки могут являться гидратированными областями вокруг фосфорсодержащих группировок, однако, как видно из рисунка 36, на поверхности данного полимера они распределены более равномерно. Вероятно, полиэтилен высокого давления обладает большей степенью кристалличности, чем полипропилен, и не имеет на поверхности обширных участков аморфной фазы. Поверхность ПЭВД-V обладает небольшими углублениями на всем участке сканирования, которые возникли, предположительно, в результате частичного травления поверхности пленки в процессе обработки полимера оксохлоридом ванадия.

На поверхности двухкомпонентного ванадий-фосфорсодержащего композита на основе ПЭВД в режиме фазового контраста зафиксированы области с иной адгезией, как и у ПЭВД-Р, однако их размеры гораздо больше (рис. 37). Частичное травление поверхности полимера VOCl_3 , предположительно, могло привести к увеличению количества химических дефектов поверхности и увеличению площади аморфной фазы в приповерхностном слое, поэтому концентрация и характер распределения фосфороксидных группировок ПЭВД-V-Р отличаются от ПЭВД-Р.

Таким образом, модифицирование пленки ПЭВД ванадийсодержащими структурами с последующей обработкой полимера парами PCl_3 и H_2O позволяет увеличить площадь участков с другим химическим составом на поверхности исходной полимерной матрицы. На поверхности пленки ПЭВД-Р-V не наблюдается областей с фазовым составом, отличным от полимерной матрицы, но топография поверхности образца идентична топографии ванадийсодержащей пленки – появившиеся после синтеза углубления различаются только размерами.

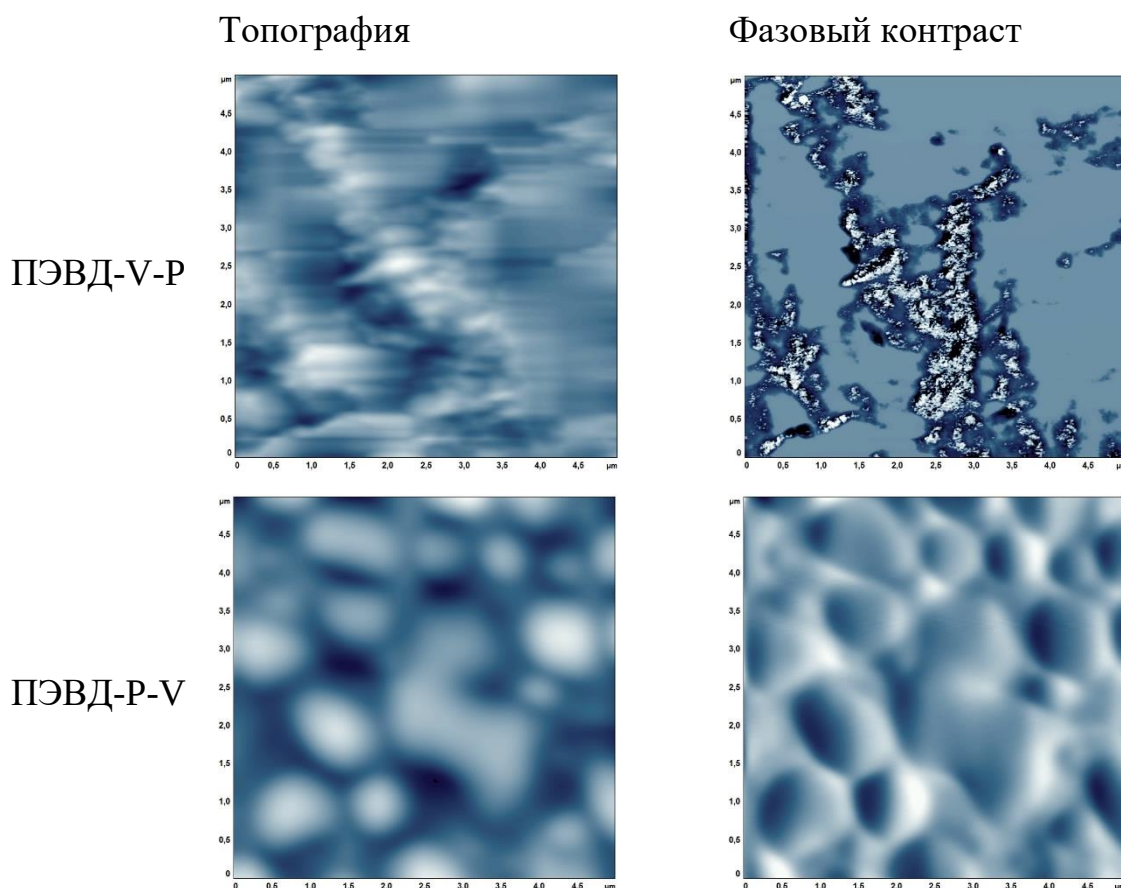


Рисунок 37 – АСМ-реконструкция поверхности полиэтилена, модифицированного двухкомпонентными элементоксидными системами

Как было отмечено, модифицирование ПЭТФ элементоксидными структурами не повлияло на электретыные свойства полиэфира, однако вызвало изменения в приповерхностном слое полимера (приложение Б). На поверхности ПЭТФ наблюдается образование кристаллитов, соответствующих по форме гексагональной кристаллической решетке полимера. Как известно [11], концентрация реакционноспособных центров у полимерных материалов особенно высока на границах кристаллической и аморфной фаз, поэтому есть основания предполагать, что привитые элементоксидные структуры располагаются, главным образом, на границах кристаллитов на поверхности образцов ПЭТФ.

Таким образом, изменение морфологии поверхности пленок фторполимеров, ПП и ПЭВД после модифицирования обусловлено в большей степени образованием областей с химическим составом,

отличающимся от состава подложки. Латеральные размеры данных структур определяются равномерностью распределения функциональных элементоксидных групп на поверхности матриц и, вероятнее всего, степенью их кристалличности, обуславливающей реакционную способность поверхности полимерных материалов. При этом характер изменения морфологии поверхности полиолефинов и фторполимеров после модифицирования различается – у образцов полипропилена и полиэтилена после химического модифицирования изменения морфологии поверхности более заметны – адгезионные свойства поверхности образцов с моно- и двухкомпонентными системами отличаются от свойств поверхности немодифицированного полимера.

5.2 Энергетические характеристики поверхности модифицированных продуктов

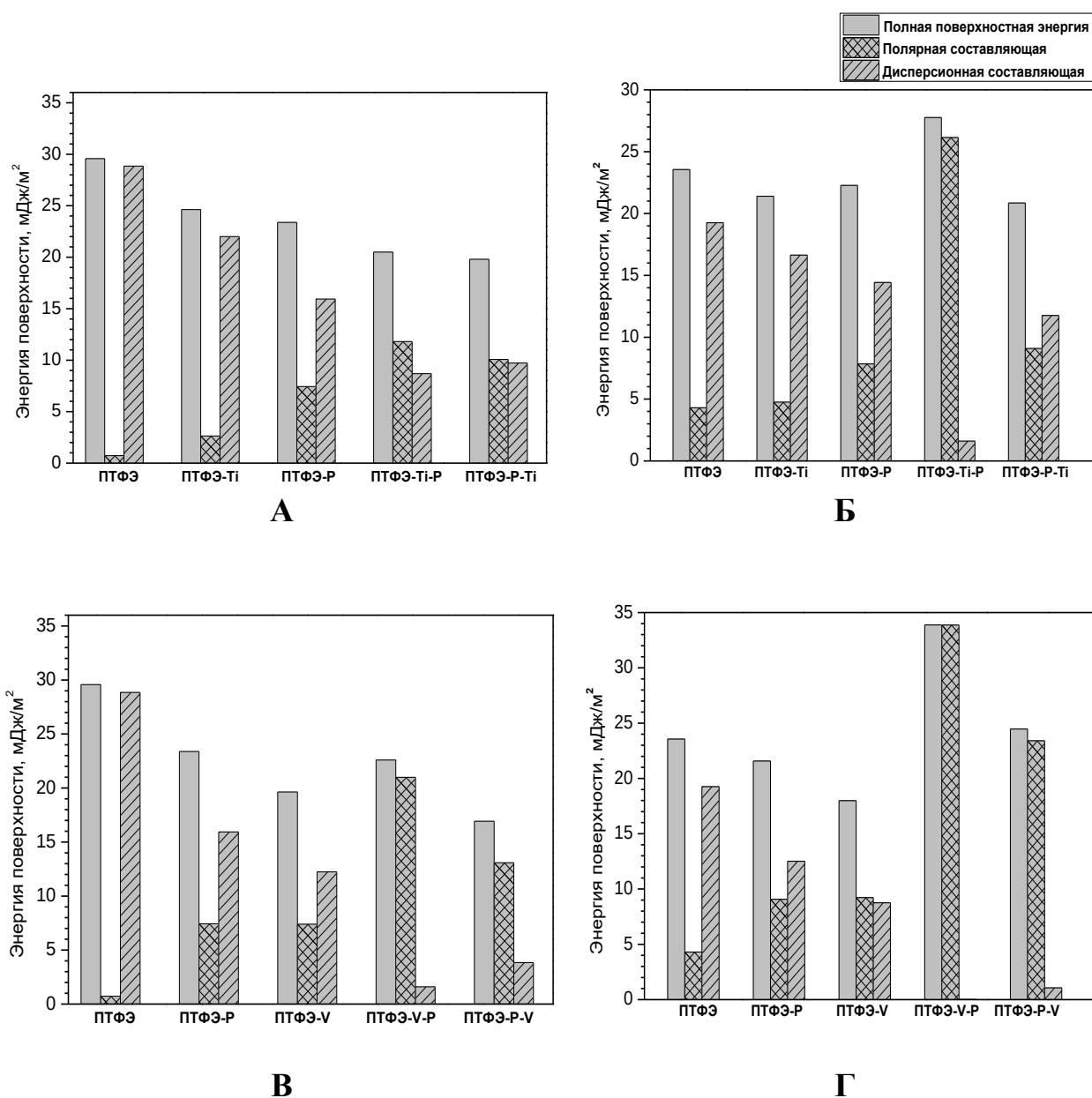
Модифицирование поверхности пленки ПТФЭ Р-, Ti- и V-содержащими структурами приводит к изменению смачиваемости всех модифицированных образцов полимера по сравнению с немодифицированной пленкой (таблица 6). Следует отметить, что выдержка во влажной среде практически не оказывает влияния на гидрофильность поверхности образцов политетрафторэтилена с монокомпонентными системами. Однако для пленок с двухкомпонентными Ti-P, P-V и V-P-системами на поверхности наблюдается гидрофилизация после их выдержки в среде с относительной влажностью 75% (таблица 6).

Таблица 6 - Значения краевых углов смачивания поверхности исходной и модифицированной пленок полимера при контакте с водой и глицерином ПТФЭ

Образец	Относительная влажность			
	<5%		75%	
	Краевой угол смачивания, θ , град			
	Вода	Глицерин	Вода	Глицерин
ПТФЭ исх.	97,7±1,8	82,8±1,4	91,3±1,1	81,1±0,8
ПТФЭ-Ti	94,6±0,9	82,4±1,3	92,4±0,8	83,3±0,8
ПТФЭ-R	87,3±2,0	78,8±1,2	87,5±1,1	80,1±0,4
ПТФЭ-V	90,7±1,9	84,1±0,3	91,1±1,3	86,6±1,0
ПТФЭ-Ti-R	87,0±1,3	82,8±1,4	80,4±1,6	83,9±1,1
ПТФЭ-R-Ti	88,7±1,4	83,6±1,4	88,2±1,4	81,9±0,7
ПТФЭ-V-R	86,4±2,1	89,2±0,5	82,6±1,6	90,4±1,1
ПТФЭ-R-V	92,0±1,6	91,6±1,0	85,2±2,0	89,1±0,4

Заметные различия в свойствах образцов, отличающихся последовательностью обработки реагентами, установлены при расчете полной свободной энергии поверхности, а также ее полярной и дисперсионной составляющих (рис. 38). Для сравнения образцы полимерных пленок разделены на две группы, соответствующие двум парам элементов модификаторов в составе моно- и двухкомпонентных систем (Ti и R; V и R):

1. ПТФЭ-Ti, ПТФЭ-R, ПТФЭ-Ti-R и ПТФЭ-R-Ti;
2. ПТФЭ-V, ПТФЭ-R, ПТФЭ-V-R и ПТФЭ-R-V.



А, В – относительная влажность <5%; Б, Г – относительная влажность 75%.

Рисунок 38 – Поверхностная энергия исходного и элементсодержащих пленок

ПТФЭ

Для всех модифицированных образцов ПТФЭ после выдержки в среде с относительной влажностью <5% наблюдается снижение общей поверхностной энергии по сравнению с исходным полимером (рис. 38 А, В). При этом закономерно возрастает отношение значений полярной составляющей к дисперсионной в рассматриваемых сериях продуктов. По

мере увеличения полярной составляющей поверхностной энергии их можно сгруппировать в следующие ряды:



При сравнении образцов с двухкомпонентными системами на поверхности видно, что полярная составляющая полной свободной энергии выше у ПТФЭ-Ti-P и ПТФЭ-V-P, чем у ПТФЭ-P-Ti и ПТФЭ-P-V соответственно. Известно, что в фосфорсодержащих двухкомпонентных системах максимальный отрицательный заряд сконцентрирован на атомах фосфора, однако перераспределение электронной плотности в поверхностных структурах происходит по-разному. В ПТФЭ-V(Ti)-P происходит смещение электронной плотности от С к V(Ti), а затем к поверхностным атомам Р. А в ПТФЭ-P-V(Ti) электронная плотность смещается от атомов V(Ti), расположенных на поверхности, и от атома С из полимерной цепи к атому Р, занимающему промежуточное положение между полимерной пленкой и поверхностными ванадийоксидными структурами (рис. 39).

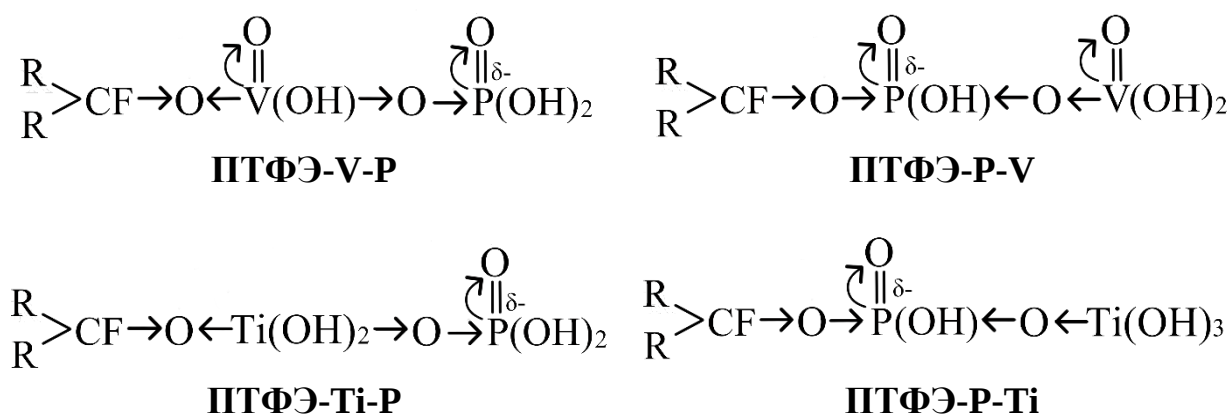


Рисунок 39 – Схемы распределения электронной плотности в двухкомпонентных элементоксидных структурах на поверхности ПТФЭ

После выдержки композиций в атмосфере с относительной влажностью 75% (рис. 38 Б, Г), полная свободная энергия поверхности фторполимерных пленок, за исключением образцов ПТФЭ-Ti-P и ПТФЭ-V-P, практически не изменилась по сравнению с исходным полимером. Также для всех модифицированных пленок произошло закономерное увеличение полярной составляющей свободной энергии. Наиболее значительные изменения наблюдаются для двухкомпонентных композиций ПТФЭ-Ti-P и ПТФЭ-V-P – резко возрастает полярная составляющая полной поверхностной энергии, в ~1,5-3 раза превышая аналогичное значение для образцов ПТФЭ-P-Ti(V) и ПТФЭ-P. Принимая во внимание высокую гидрофильность фосфора, можно сделать предположение, что после выдержки в среде с относительной влажностью 75% атомы фосфора на поверхности таких систем образуют координационную связь с молекулами воды, что приводит к смещению электронной плотности от атома кислорода молекулы H_2O к атому фосфора. В этом же направлении происходит передача электронов с менее электроотрицательных ванадийсодержащего и титансодержащего центров. Поэтому на атоме фосфора после выдержки пленок ПТФЭ-V-P и ПТФЭ-Ti-P во влажной среде формируется больший отрицательный заряд, чем в осушенном образце. Молекулы воды, координационно связанные с фосфорсодержащими группами, являются центрами образования водородных связей с физически сорбированной водой [176], что способствует интенсивному росту полярной составляющей поверхностной энергии фторполимеров с двухкомпонентными системами Ti-P и V-P. Энергетические характеристики пленок ПТФЭ с двухкомпонентными системами согласуются с данными АСМ о морфологии их поверхности, предполагающими наличие гидратной оболочки вокруг фосфороксидных структур в составе двухкомпонентных систем.

Немодифицированная пленка П(ТФЭ-ГФП) обладает выраженными гидрофобными свойствами (таблица 7) и низким значением поверхностной энергии (рис. 40). Несмачиваемость пленки сополимера гексафторпропилена

и тетрафторэтилена и относительно низкая свободная энергия поверхности обеспечиваются, главным образом, наличием групп вида $-\text{CF}_3$, отличающим П(ТФЭ-ГФП) от ПТФЭ.

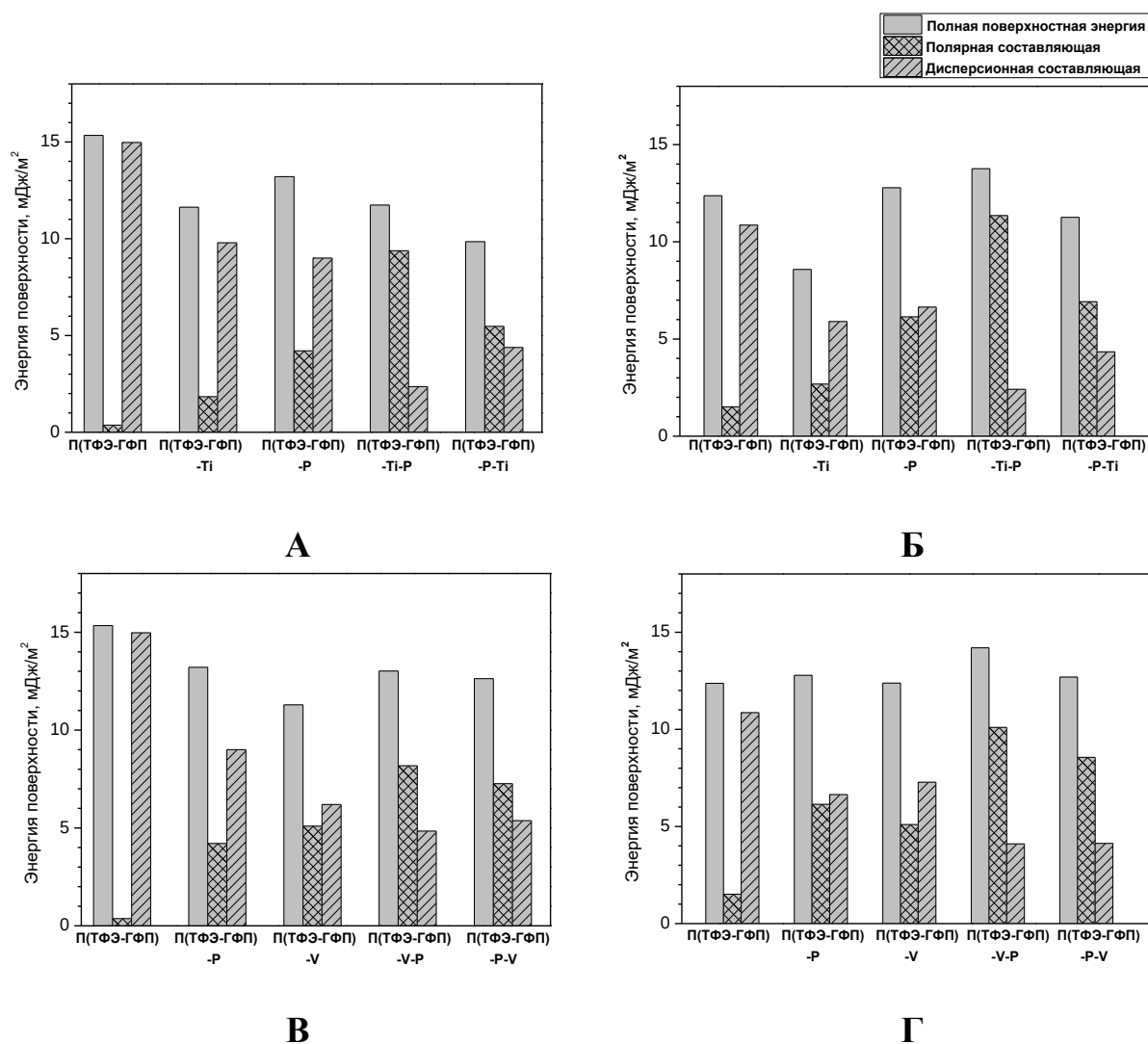
Модифицирование П(ТФЭ-ГФП) элементоксидными структурами приводит к изменениям энергетических характеристик поверхности сополимера, характерным и для ПТФЭ. Введение титаноксидных структур на поверхность П(ТФЭ-ГФП) в составе моноконпонентной системы способствует слабой гидрофобизации его поверхности, а прививка фосфороксидных структур, как одиночных, так и в составе двухкомпонентных систем, повышает гидрофильность поверхности пленки. Относительная влажность среды незначительно влияет на смачиваемость фторполимерной пленки. Для всех модифицированных образцов П(ТФЭ-ГФП) наблюдается уменьшение краевого угла смачивания, причем наиболее заметная гидрофилизация поверхности наблюдается у П(ТФЭ-ГФП)-V-P – краевой угол смачивания данной системы водой уменьшается на 13,4 град. и 12,8 град. для сред с относительной влажностью <5% и 75% соответственно (таблица 7).

Таблица 7 – Краевой угол смачивания П(ТФЭ-ГФП)

Образец	Относительная влажность			
	<5%		75%	
	Краевой угол смачивания, θ , град			
	Вода	Глицерин	Вода	Глицерин
П(ТФЭ-ГФП) исх.	112,2±1,7	101,0±0,4	109,3±1,2	100,9±0,1
П(ТФЭ-ГФП)-Ti	109,1±1,5	101,4±1,0	111,3±1,9	106,1±0,9
П(ТФЭ-ГФП)-P	102,0±1,9	95,9±0,1	100,3±2,1	96,1±0,8
П(ТФЭ-ГФП)-V	103,5±2,0	99,2±1,3	101,9±0,9	97,0±0,2
П(ТФЭ-ГФП)-Ti-P	101,5±1,1	101,3±1,2	97,9±1,3	98,1±0,8
П(ТФЭ-ГФП)-P-Ti	105,6±1,8	102,6±0,2	102,3±1,2	99,8±1,0
П(ТФЭ-ГФП)-V-P	98,8±1,4	96,3±0,2	96,5±1,7	95,0±1,0
П(ТФЭ-ГФП)-P-V	99,8±2,0	96,7±0,7	99,3±1,8	97,4±1,4

Однако относительная влажность оказывает более значительное влияние на энергетические характеристики пленок П(ТФЭ-ГФП) (рисунок 40). Для осушенных образцов в ряду П(ТФЭ-ГФП) → П(ТФЭ-ГФП)-Ti → П(ТФЭ-ГФП)-P → П(ТФЭ-ГФП)-Ti-P → П(ТФЭ-ГФП)-P-Ti наблюдается увеличение полной энергии поверхности по сравнению с образцами, выдержанными во влажной атмосфере, в то время как полярная составляющая поверхностной энергии всех осушенных образцов ниже, чем у пленок, выдержанных в среде с относительной влажностью 75%.

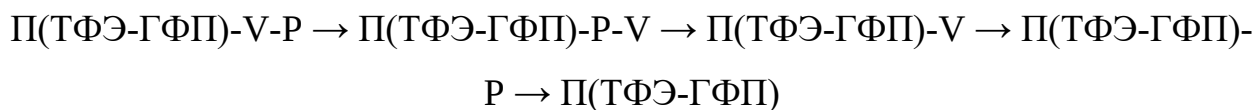
Наиболее заметно в указанной группе образцов возрастает полярная составляющая поверхностной энергии у пленки П(ТФЭ-ГФП)-Ti-P.



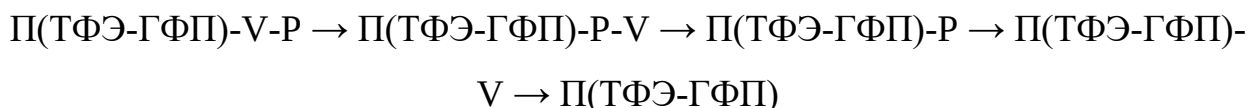
А, В – относительная влажность <5%; Б, Г – относительная влажность 75%.

Рисунок 40 – Поверхностная энергия исходного и элементсодержащих пленок П(ТФЭ-ГФП)

Также наблюдается закономерный рост полярной составляющей поверхностной энергии у осушенных модифицированных образцов П(ТФЭ-ГФП) в ряду:



Для пленок П(ТФЭ-ГФП), выдержанных в среде с относительной влажностью 75%:



Во влажной среде у образца П(ТФЭ-ГФП) с ванадий-фосфорсодержащей системой наблюдается рост полярной составляющей по сравнению с П(ТФЭ-ГФП)-R, П(ТФЭ-ГФП)-V и П(ТФЭ-ГФП)-R-V, что в целом соответствует модели перераспределения электронной плотности, описанной для ПТФЭ (рис. 39). Однако, полярная составляющая поверхностной энергии для данного образца возрастает менее заметно, чем у образца ПТФЭ с такой же ванадий-фосфороксидной системой. Исходя из строения полимерной цепи П(ТФЭ-ГФП), стоит учитывать наличие дефектов структуры, а, следовательно, и возможных центров хемосорбции для PCl_3 и VOCl_3 также и на первичных атомах углерода, представленных в составе групп $-\text{CF}_3$. Согласно данным АСМ, на поверхности ПТФЭ-V-R регистрируются участки с фазовым составом, отличным от полимерной матрицы, предположительно являющиеся гидратированными областями вокруг фосфороксидных группировок, в то время как поверхность аналогичного образца П(ТФЭ-ГФП) адгезионно однородна. В связи с этим можно сделать вывод, что атомы фосфора и ванадия в составе моно- и двухкомпонентных систем, связанных с первичными атомами углерода П(ТФЭ-ГФП), которые, в свою очередь, связаны с двумя атомами предельно электроотрицательного фтора, перетягивают на себя меньшую электронную плотность с углерода перфторметильной группы, чем с вторичных атомов углерода в основной полимерной цепи, и, соответственно, имеют меньший

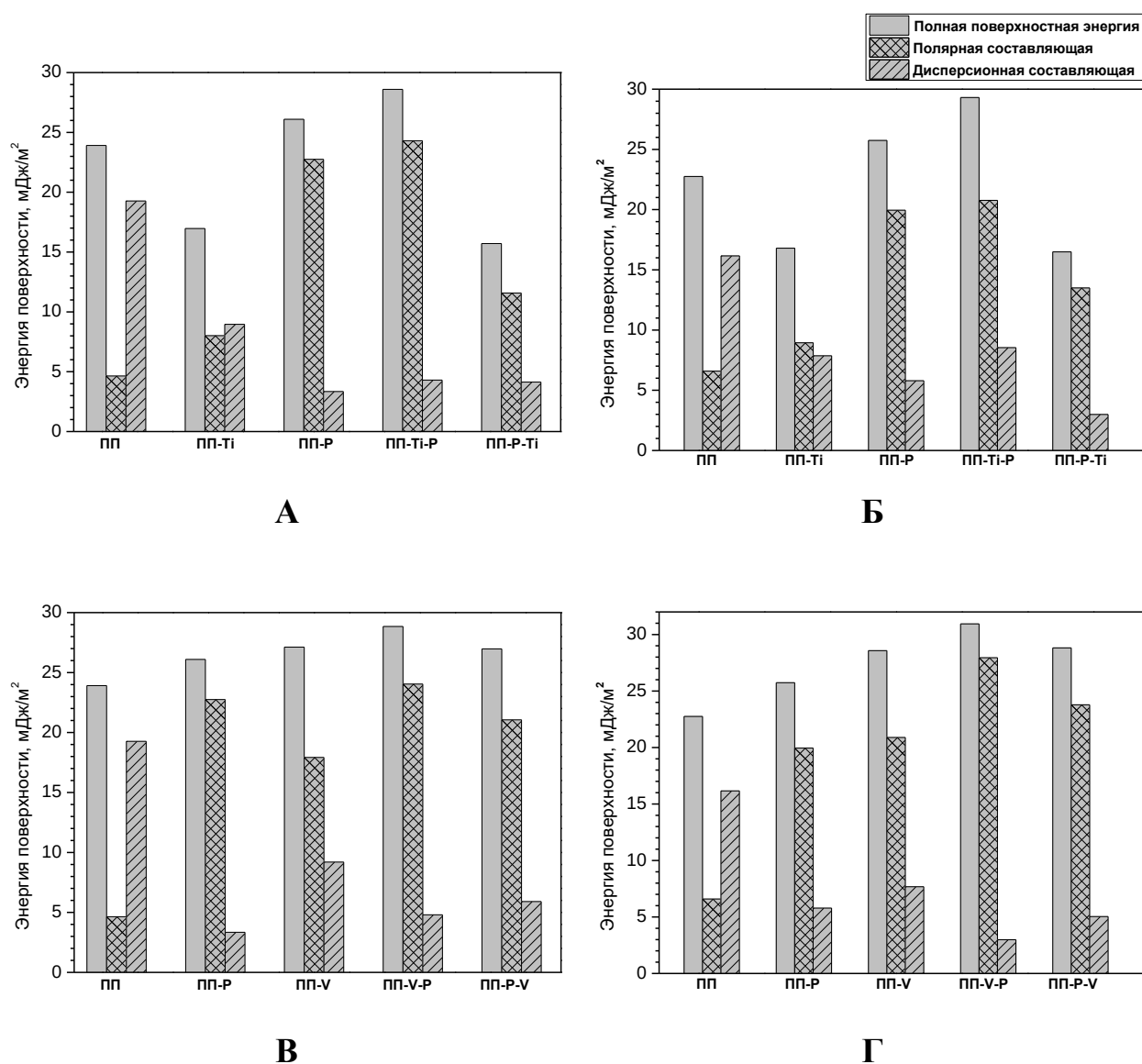
избыточный отрицательный заряд. То есть, в образце П(ТФЭ-ГФП)-V-R, по всей видимости, V-R-содержащие наноструктуры, связанные с перфторметильной группой, затрудняют доступ воды к V-R-структурам, связанным с основной полимерной цепью. Это может препятствовать образованию координационных и водородных связей воды с фосфором, имеющим больший избыточный частично отрицательный заряд δ_2^- в составе V-R-структур, связанных с вторичным атомом углерода. А поскольку атом фосфора в V-R-группировках, связанных с перфторметильной группой, концентрирует на себе меньший частично отрицательный заряд δ_1^- , интенсивность его взаимодействия с молекулами воды из воздуха ниже, что и определяет менее заметный рост полярной составляющей свободной энергии поверхности для П(ТФЭ-ГФП)-V-R по сравнению с ПТФЭ-V-R.

Обработка ПП парами тетрахлорида титана и воды способствует слабому повышению гидрофобности полимера – краевой угол смачивания пленок с монокомпонентной титансодержащей системой и двухкомпонентной системой P-Ti незначительно выше, чем у немодифицированной пленки ПП. Модифицирование полимера моно- и двухкомпонентными ванадий- и фосфорсодержащими системами, напротив, приводит к значительной гидрофилизации его поверхности. Наилучшие гидрофильные свойства, по аналогии со фторполимерами, проявляют образцы ПП-Ti-R и ПП-V-R. Следует отметить, что относительная влажность окружающей среды оказывает незначительное влияние на смачиваемость пленок ПП – все осушенные образцы более гидрофобны, чем пленки, выдержанные во влажной атмосфере (таблица 8).

Таблица 8 – Смачиваемость пленок ПП, модифицированных TiCl_4 , PCl_3 и VOCl_3

Образец	Относительная влажность			
	<5%		75%	
	Краевой угол смачивания, θ , град			
	Вода	Глицерин	Вода	Глицерин
ПП исх.	90.4±1.0	80.3±0.9	88.5±1.1	80.1±0.2
ПП-Ti	93.2±1.6	88.3±0.4	92.8±0.8	88.7±1.0
ПП-P	80.0±1.4	81.4±0.8	79.1±1.4	78.3±0.3
ПП-V	77.0±1.2	73.9±0.7	75.1±0.9	73.3±1.3
ПП-Ti-P	76.3±2.0	77.2±0.9	74.1±1.1	71.8±0.4
ПП-P-Ti	93.9±1.6	92.7±0.5	93.1±1.7	93.2±0.2
ПП-V-P	75.7±1.9	76.2±0.8	74.8±1.6	77.3±0.6
ПП-P-V	77.5±1.5	76.8±0.3	75.6±1.1	75.9±0.9

Для всех модифицированных пленок ПП наблюдается рост полярной составляющей поверхностной энергии по сравнению с немодифицированным полимером. Самые высокие значения полярной составляющей СЭП наблюдаются у образцов с двухкомпонентными Ti-P- и V-P-системами. При этом, в отличие от ПТФЭ, относительная влажность окружающей среды практически не оказывает влияния на поверхностную энергию полипропилена (рисунок 41).



А, В – относительная влажность < 5%; Б, Г – относительная влажность 75%

Рисунок 41 – Поверхностная энергия исходного и модифицированных образцов ПП

Ранее было отмечено (глава 4.2), что у пленки ПП с двухкомпонентной системой Ti-P происходит резкое увеличение термостабильности электретного заряда по сравнению с монокомпонентными титан- и фосфорсодержащими образцами. При этом пленка ПТФЭ-Ti-P, обработанная парами тетрахлорида титана, воды, трихлорида фосфора и воды в той же последовательности, не проявляет резкого повышения стабильности электретного состояния. Принимая во внимание то, что относительная

влажность среды по-разному влияет на энергетические характеристики модифицированных пленок ПП и ПТФЭ, можно выявить взаимосвязь между особенностями электретных свойств и свободной энергией поверхности образцов полипропилена и политетрафторэтилена с двухкомпонентной системой Ti-P. После выдержки во влажной среде у образца ПТФЭ-Ti-P происходит резкое возрастание полярной составляющей поверхностной энергии, что связано с активным присоединением молекул воды к атомам фосфора в составе двухкомпонентных систем за счет образования координационных связей и образованием водородных связей координационно связанной воды с физически сорбированной водой. 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, в связи с чем можно предположить, что при контакте с влажной средой сорбция воды на атомах фосфора в системе Ti-P на пленке полипропилена меньше, чем на пленке политетрафторэтилена. Таким образом, физически сорбированные молекулы воды на поверхности ПП-Ti-P не должны оказывать существенного влияния на его удельную поверхностную проводимость и препятствовать удержанию заряда в высокоэнергетических ловушках, связанных с титан-фосфорсодержащими структурами.

Модифицирование ПЭВД фосфор- и ванадийсодержащими структурами приводит к значительной гидрофилизации его поверхности (таблица 9). Наиболее гидрофильным является образец ПЭВД с двухкомпонентной системой V-P, обработанный реагентами в последовательности $\text{VOCl}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{PCl}_3/\text{H}_2\text{O}$, по аналогии с полимерными пленками, рассматриваемыми ранее. На основании данных АСМ можно сделать вывод о наличии на поверхности ПЭВД-V-P обширных гидратированных участков, что согласуется с сильным повышением гидрофилизации данного образца.

Таблица 9 – Смачиваемость пленок ПЭВД, модифицированных парами PCl_3 и VOCl_3

Образец	Относительная влажность			
	<5%		75%	
	Краевой угол смачивания, θ , град			
	Вода	Глицерин	Вода	Глицерин
ПЭВД исх.	96,9±07	82,7±0,6	98,3±1,2	84,1±0,3
ПЭВД-Р	74,7±1,1	71,4±0,3	73,2±1,9	75,1±0,8
ПЭВД-V	70,9±1,5	68,0±1,2	69,6±1,6	70,2±1,0
ПЭВД-V-Р	67,2±1,1	68,1±0,3	65,8±2,0	63,4±1,0
ПЭВД-Р-V	68,7±1,7	67,3±0,4	67,1±0,9	66,9±0,6

Необходимо отметить, что относительная влажность окружающей среды, практически, не оказывает влияния на смачиваемость и энергетические характеристики ПЭВД, что справедливо и для ПП. Наличие фосфор- и ванадийоксидных структур на поверхности ПЭВД способствует существенному возрастанию полярной составляющей поверхностной энергии модифицированных образцов (рисунок 42). Самой высокой полярной составляющей поверхностной энергии обладает образец ПЭВД-V-Р.

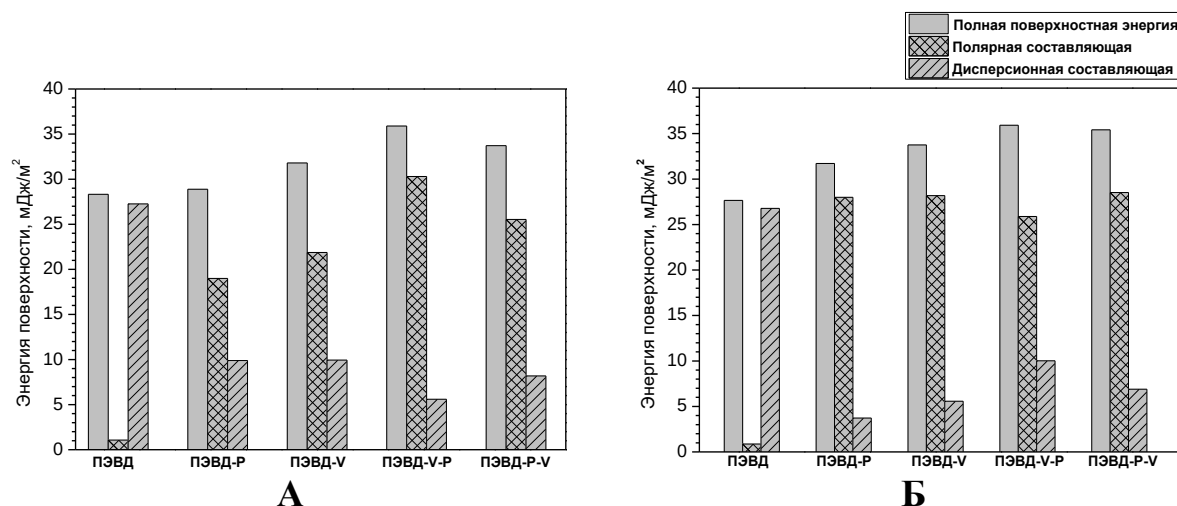


Рисунок 42 – Поверхностная энергия исходного и фосфор- и

ванадийсодержащих образцов ПЭВД: А – при относительной влажности 0%;

Б – при относительной влажности 75%

Модифицирование ПЭТФ Р-содержащими структурами способствует снижению краевого угла смачивания водой в связи с увеличением гидрофильности поверхности, а синтез двойной системы Ti-P на поверхности ПЭТФ обеспечивает еще большую ее гидрофилизацию за счет образования более полярных фосфорсодержащих групп. Титансодержащие структуры, как одиночные, так и связанные с фосфором в составе двойной системы P-Ti, напротив, способствуют гидрофобизации поверхности (Приложение Б). Из-за особенностей химической структуры ПЭТФ образцы, выдержанные в атмосфере с относительной влажностью 75%, более гидрофобны, чем образцы, выдержанные в сухой атмосфере.

Модифицирование поверхности ПЭТФ титан- и фосфорсодержащими структурами приводит к снижению значений полной поверхностной энергии (Приложение Б). Присутствие менее полярных титансодержащих структур на поверхности полимерной пленки обеспечивает уменьшение общей энергии поверхности за счет перераспределения значений между ее составляющими.

Таким образом, результаты анализа изменений поверхностной энергии неполярных пленок П(ТФЭ-ГФП), ПП и ПЭВД, обработанных сначала TiCl_4 (VOCl_3) и H_2O , а затем PCl_3 и H_2O , согласуются с моделью

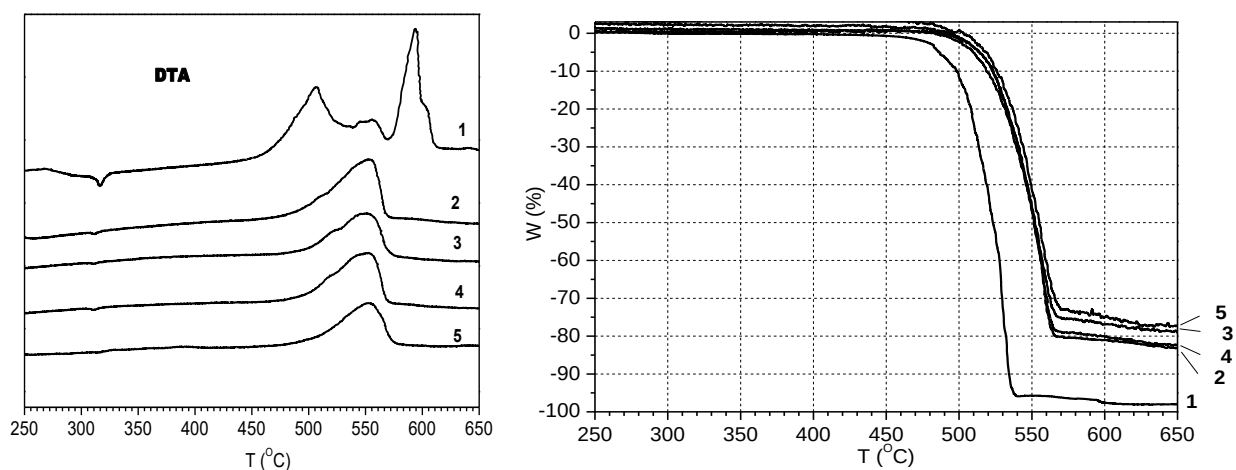
перераспределения электронной плотности в аналогичных двухкомпонентных системах, предложенной ранее для ПТФЭ (рис. 39). То есть, энергетические свойства поверхности неполярных полимерных материалов, модифицированных моно- и двухкомпонентными элементоксидными системами, определяются составом привитых наноструктур, а также в значительной степени зависят от последовательности обработки пленок фосфорсодержащим и ванадий-(титан-)содержащим реагентами. Влияние титаноксидных и ванадийоксидных группировок в составе двухкомпонентных систем на энергетические характеристики полимера проявляется при определенной последовательности обработки пленок реагентами – TiCl_4 (VOCl_3)/ H_2O / PCl_3 / H_2O . Химическое модифицирование полярного ПЭТФ, напротив, не оказывает значительного влияния на смачиваемость и энергетические характеристики его поверхности, так как синтезируемые элементоксидные группировки менее полярны, чем структура самого полимерного материала. На основании полученных результатов можно сделать вывод, что роль химической природы полимерной матрицы в изменениях энергетических характеристик поверхности играет важную роль, и их регулирование, по большей части, возможно для неполярных полимерных матриц. Например, существенному повышению гидрофильности и полярности поверхности неполярных фторполимеров и полиолефинов способствует прививка титан- и ванадийоксидных структур с последующей обработкой поверхности полимерной матрицы парами трихлорида фосфора и воды.

5. 3 Термогравиметрические исследования исходных и с элементоксидными структурами на поверхности полимерных пленок

Анализ результатов термогравиметрических исследований свидетельствует о повышении термоокислительной устойчивости модифицированных полимеров, однако существенного влияния природы и

состава модификаторов на характер изменения данного параметра при этом не выявлено.

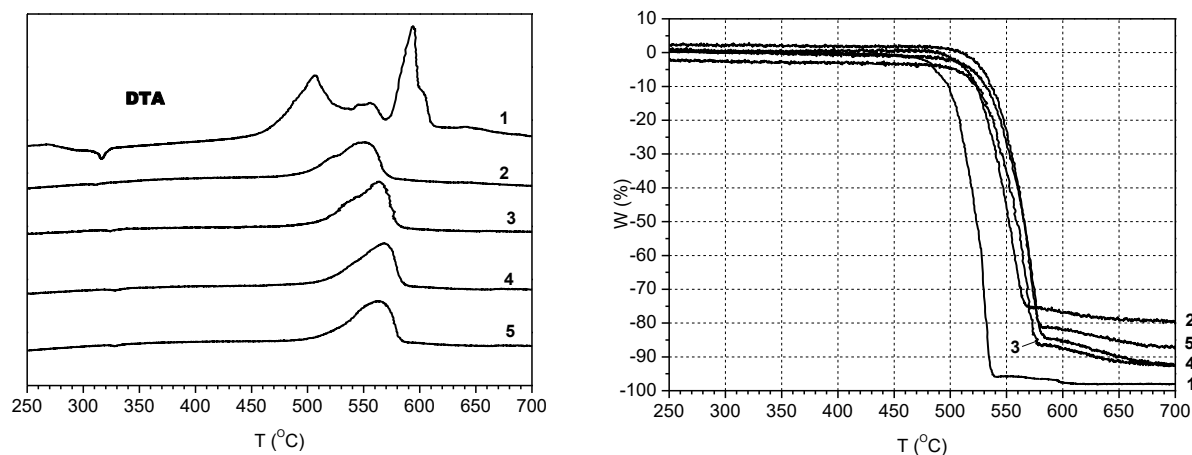
На кривых ДТА исходного ПТФЭ при температуре $\sim 320^{\circ}\text{C}$ наблюдается эндотермический пик (рис. 43 и 44, кривая 1), обычно связываемый с плавлением кристаллического ПТФЭ [177]. Процесс разложения полимера характеризуется сложным экзотермическим эффектом и проходит в три этапа – первый экзотермический пик при температуре $\sim 510^{\circ}\text{C}$, согласно литературным данным, соответствует частичному окислению образующихся продуктов, а два других экзотермических эффекта указывают на окисление кислородом воздуха различных продуктов термической деструкции полимера [178]. Существенно изменяется вид кривой ДТА у модифицированных титан-, фосфор- и ванадийсодержащих образцов (рис. 43 и 44, кривые 2-5) – практически исчезает эндотермический пик плавления в результате синтеза элементоксидных структур. Вместо трех экзотермических пиков в области $500 - 600^{\circ}\text{C}$ остается один с максимумом при температуре $\sim 550^{\circ}\text{C}$ ($\sim 560^{\circ}\text{C}$ для ванадийсодержащих образцов).



1 – исходный образец; 2 – титансодержащий образец; 3 – фосфорсодержащий образец; 4 – образец с системой Ti-P; 5 – образец с системой P-Ti.

Рисунок 43 – Кривые ДТА и зависимость потери массы исходного и титан- и фосфорсодержащих образцов политетрафторэтилена от температуры

Кривые потери массы образцов (рис. 43 и 44) показывают, что для всех модифицированных продуктов повышаются температуры начала разложения и 50% потери массы. При завершении термоокислительного процесса остаток у модифицированных продуктов составляет 7 — 26 %масс, а у исходной пленки ПТФЭ около 3% масс.



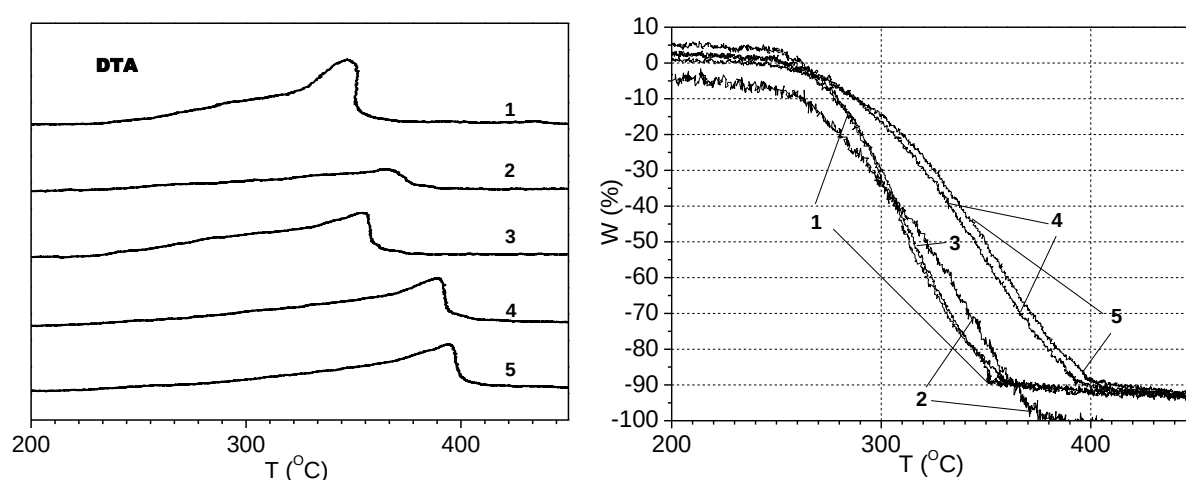
1 – исходный образец; 2 – фосфорсодержащий образец; 3 – ванадийсодержащий образец; 4 – образец с системой V-P; 5 – образец с системой P-V.

Рисунок 44 – Кривые DTA и зависимость потери массы исходного и фосфор- и ванадийсодержащих образцов политетрафторэтилена от температуры

Термоокислительная деструкция модифицированных пленок П(ТФЭ-ГФП) практически аналогична термоокислению исходной подложки – экзотермические пики разложения основной полимерной цепи и продуктов пиролиза модифицированных образцов сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом не смещаются в область более высоких температур, и потеря массы модифицированных пленок после завершения термоокислительных процессов существенно не изменяется (Приложение А).

Термоокислительные свойства модифицированных пленок полипропилена изменяются аналогично свойствам ПТФЭ. Температуры разложения модифицированных образцов ПП возрастают по сравнению с температурой деструкции исходного полимера (рис. 45), причем видно, что

прививка двухкомпонентных титан-фосфор- и фосфор-титансодержащих систем позволяет повышать термоокислительную стойкость полимера более эффективно. Температуры 50% потери массы пленок с системами Ti-P и P-Ti увеличиваются почти на 40°C (рис. 45, кривые 4, 5). Можно предположить, что титан в составе таких систем усиливает ингибирующее воздействие фосфора, тем самым способствуя повышению термоокислительной устойчивости пленок ПП-Ti-P и ПП-P-Ti.

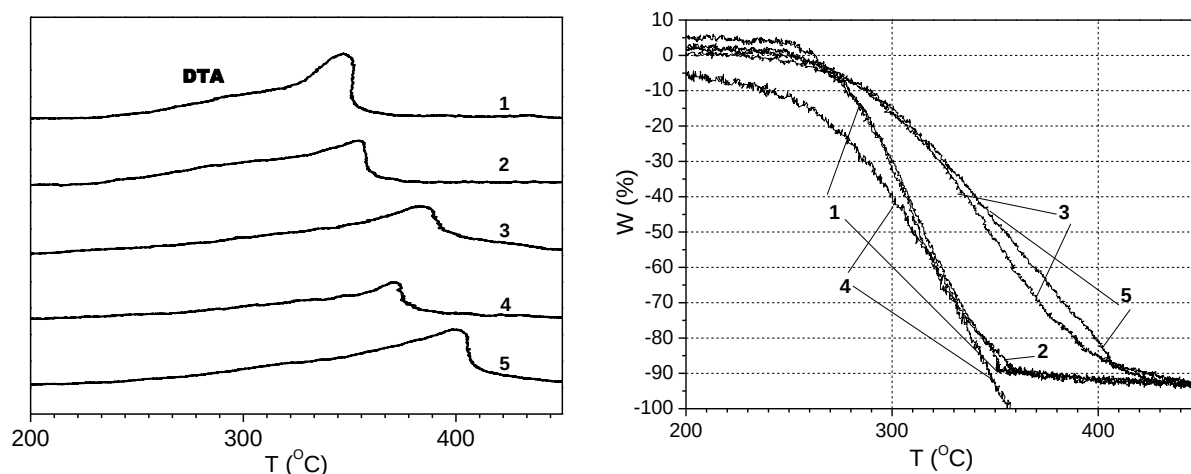


1 – исходный образец; 2 – титансодержащий образец; 3 – фосфорсодержащий образец; 4 – образец с системой Ti-P; 5 – образец с системой P-Ti

Рисунок 45 – Кривые DTA и зависимость потери массы исходного и титан- и фосфорсодержащих образцов полипропилена от температуры

Характер изменения термоокислительной устойчивости пленок ПП при введении ванадийсодержащих добавок отличается от характера изменения термоокислительных свойств ПП с фосфор- и титансодержащими структурами на поверхности. Экзотермический пик разложения полимера, модифицированного ванадийоксидными структурами, смещается в область более высоких температур, чем пик разложения ПП-P, а температура 50%-й потери массы увеличивается на 30°C (рис. 46, кривые 3). Введение

двухкомпонентной системы V-P на поверхность полимера способствует повышению температуры разложения ПП-V-P по сравнению с ПП-P. Как было показано ранее, обработка полимера парами VOCl_3 может способствовать частичному окислению полимерной матрицы и повышению ингибирующего воздействия фосфорсодержащих добавок [104, 179].



1 – исходный образец; 2 – фосфорсодержащий образец; 3 – ванадийсодержащий образец; 4 – образец с системой V-P; 5 – образец с системой P-V

Рисунок 46 – Кривые DTA и зависимость потери массы исходного и ванадий- и фосфорсодержащих образцов ПП от температуры

Экзотермический пик разложения пленки ПП-P-V по сравнению с ПП-V также смещается в область более высоких температур, а температура 50%-й потери массы увеличивается на 10°C . По-видимому, обработка полимера фосфорсодержащим реагентом перед введением ванадийоксидных структур на его поверхность способствует дополнительному перекрыванию центров деструкции полипропилена и, как следствие, повышению его термоокислительной устойчивости.

Результаты дифференциально-термического анализа модифицированных фосфор- и ванадийсодержащими структурами пленок

ПЭВД показывают, что химическое модифицирование приводит к смещению экзотермических пиков разложения полимера в область более высоких температур, аналогично пленкам ПТФЭ и ПП (рисунок 47), а температуры 50%-ого разложения модифицированных образцов повышаются на 40-50°C.

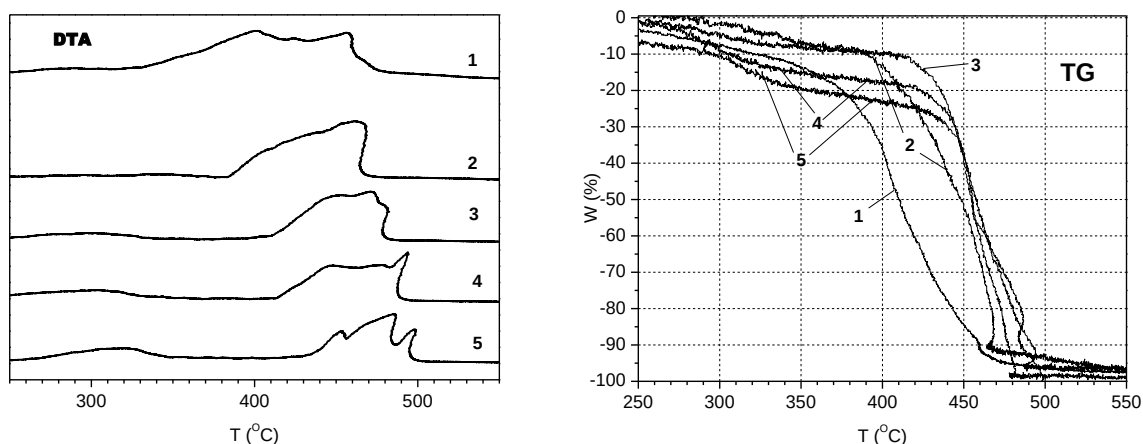


Рисунок 47 – Кривые DTA и зависимость потери массы исходного и модифицированных образцов ПЭВД от температуры: 1 – исходный образец; 2 – фосфорсодержащий образец; 3 – ванадийсодержащий образец; 4 – образец с системой V-P; 5 – образец с системой P-V

Термоокислительные свойства исходной и модифицированных пленок ПЭТФ приведены в приложении Б.

Как известно, соединения фосфора как антипирены катализируют процессы коксообразования в полимерных композициях, а в присутствии элементов — синергистов, к которым относятся титан и ванадий, эффективность действия основной огнегасящей добавки повышается [138, 179]. Для фторполимерных пленок их присутствие в системах Ti-P, P-Ti, V-P и P-V повышает термоокислительную стойкость идентичным образом. Механизм изменения термоокислительных свойств фторполимеров характерен и для модифицированных пленок ПП и ПЭВД — температуры начала разложения после обработки элементсодержащими реагентами повышаются для всех образцов полиолефинов. Модифицирование ПЭТФ

также не приводит к ухудшению стойкости полимера к воздействиям высоких температур.

5. 4 Химический состав поверхности продуктов взаимодействия полимерных матриц с галогенидами титана, фосфора и ванадия

Как свидетельствуют полученные результаты по стабильности электростатических свойств модифицированных фторполимеров и полиолефинов, наилучшие характеристики наблюдали у модифицированных пленок политетрафторэтилена и полипропилена. Для более глубокого понимания происходящих на поверхности процессов на примере композитов на основе ПТФЭ и ПП, модифицированных моно- и двухкомпонентными фосфор-, титан- и ванадийсодержащими системами, был проведен анализ химического состава поверхности с применением метода РФЭС. Значения энергии связи атомов элементов-модификаторов, а также углерода и фтора приведены в таблице 10.

Таблица 10 – Значения энергии связи атомов анализируемых химических элементов

Элемент/соединение/связь		Энергия связи, эВ
Углерод и фтор	F(-1)	685,1
	C-F	688,0-689,0
Ванадий	V(0)	512,1
	V(+5)	517,2
	V(+4)	516,1
	V(+3)	515,1
	V(+2)	513,9
Титан	Ti(0)	453,9
	Ti(+4)	458,8
Фосфор	P(0)	130,5
	P(+5)	133,0
	Фосфид	128,5

Представленные на рис. 48 данные по композиционным материалам на основе ПТФЭ позволяют сделать заключение о небольшом различии РФЭ-спектров титан- и ванадийсодержащих образцов и существенном их отличии от РФЭ-спектра фосфорсодержащего фторполимера. У первых двух пленок сохраняется высокая концентрация фтора на поверхности и наблюдаются очень слабые по интенсивности пики, отнесенные к кислороду и титану (+4), а ванадий вообще не идентифицируется в поверхностном слое. При этом атомное отношение F/C на поверхности немодифицированной пленки ПТФЭ (1,43) близко к аналогичной величине у ПТФЭ-Ti (1,38) и несколько ниже, чем в ПТФЭ-V (1,71). Некоторое отличие атомного отношения F/C в исходном полимере от стехиометрического может быть связано с присутствием некоторого количества концевых групп $-\text{CF}_3$ или наличием двойных связей в углеродной цепи [105]. Совершенно иная картина наблюдается в РФЭ-спектре образца ПТФЭ-P: существенно снижается концентрация фтора и возрастает содержание кислорода, резко уменьшается отношение F/C (0,32) при достаточно небольшом количестве фосфора (+5).

На основании полученных данных можно сделать следующие предположения – при модифицировании пленки ПТФЭ парами тетрахлорида титана (оксохлорида ванадия (V)) взаимодействие реагентов-модификаторов протекает, по-видимому, по упомянутым выше химическим дефектам, а главной причиной появления кислорода является обработка парами воды и появление в составе поверхностных центров гидроксильных групп, связанных с атомами ванадия (+5) и титана (+4). При этом количество кислорода в сравнении с титаном существенно выше, чем известное соотношение O/Ti для диоксида титана (рис. 48, таблица 11).

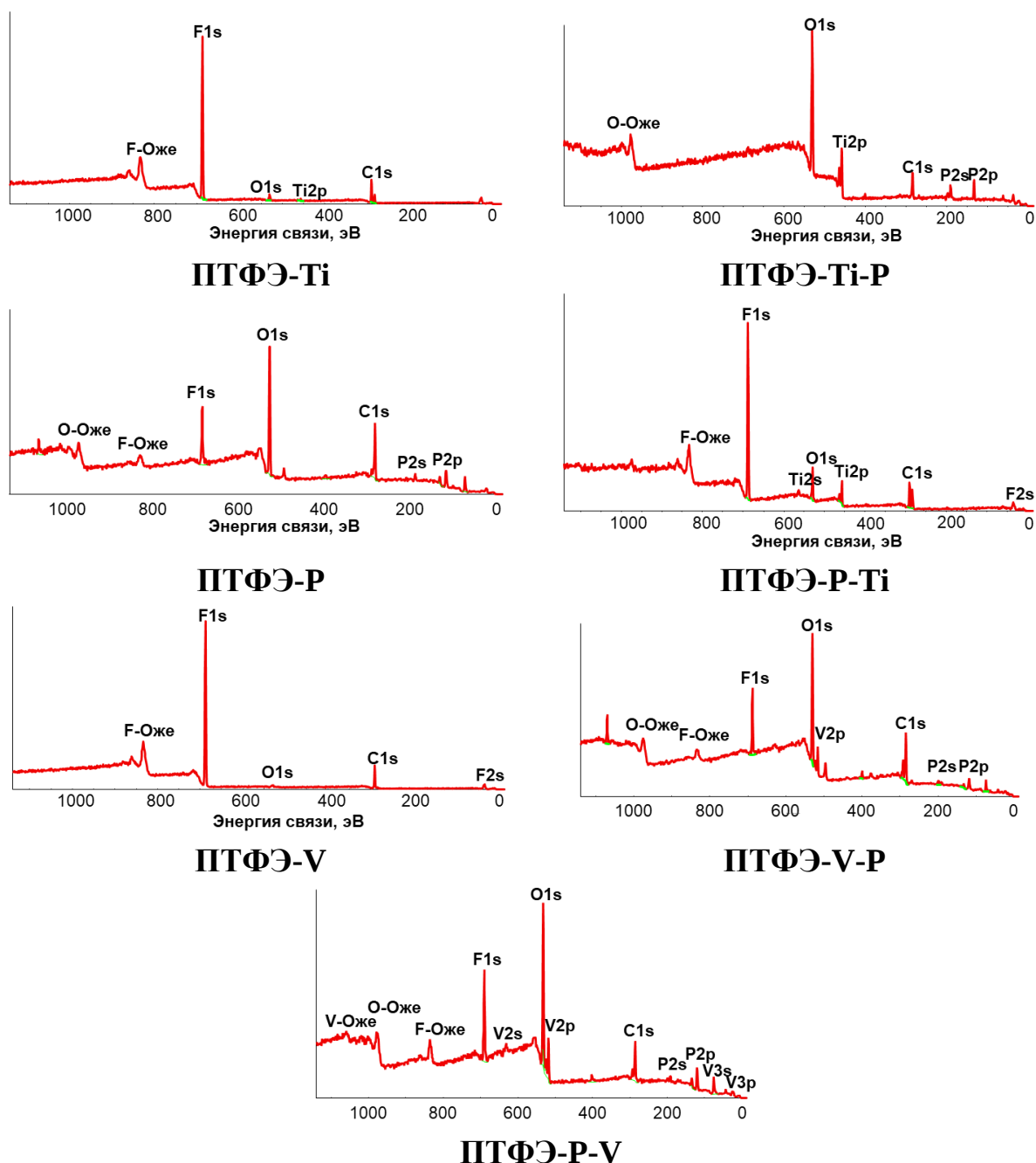


Рисунок 48 – РФЭ-спектры модифицированных пленок ПТФЭ

В случае обработки ПТФЭ парами трихлорида фосфора и воды в образце резко возрастает содержание кислорода, фосфор находится в пятивалентном состоянии, а атомное отношение О/Р (6,97) существенно превышает стехиометрическое отношение, характерное для пентаоксида фосфора. При этом концентрация фосфора в несколько раз больше, чем концентрация титана в ПТФЭ-Ti. Таким образом, в процессе синтеза происходит переход фосфора из трехвалентного в пятивалентное состояние,

что может быть связано с окислением в газовой фазе трихлорида фосфора кислородом из газа-носителя, что ранее также наблюдали [104]. Известно также, что воздействие PCl_3 при повышенных температурах может приводить к травлению приповерхностной зоны полимеров [180] и активной диффузии хлорида в объем пленок [181]. Согласно данным об энергетических характеристиках поверхности исходного и модифицированных образцов политетрафторэтилена (глава 4.4), фосфорсодержащий продукт обладает самой высокой гидрофильностью и полярной составляющей поверхностной энергии из представленных монокомпонентных пленок ПТФЭ. Именно по этой причине атомы фосфора образуют комплексы с молекулами воды, что и приводит к резкому увеличению концентрации кислорода в таких образцах. Высказанное предположение хорошо согласуется с результатами АСМ-исследований.

Анализируя данные РФЭС по двухкомпонентным системам на поверхности ПТФЭ, можно отметить следующую основную особенность – наиболее сильное влияние на изменение химического состава приповерхностного слоя (в первую очередь на отношение F/C и содержание кислорода) оказывает обработка вторым реагентом, кроме образца ПТФЭ-Р-V. Атомная концентрация в приповерхностном слое всех основных элементов в ПТФЭ-Р-V наиболее близка к монокомпонентному фосфорсодержащему образцу с добавлением в составе ванадия (+5).

В образцах ПТФЭ-Ti-Р(-V-Р) наблюдается существенное увеличение кислорода и снижение фтора, что характерно для монокомпонентного фосфорсодержащего продукта. В случае ПТФЭ-Ti-Р полоса, характеризующая фтор, вообще отсутствует. Важно отметить, что в пленке ПТФЭ-V-Р проявляется пик ванадия, который отсутствовал в ПТФЭ-V. В то же время, в РФЭС-спектре образца ПТФЭ-Р-Ti отсутствует пик фосфора, который проявлялся в монокомпонентной композиции ПТФЭ-Р.

Учитывая еще более высокую гидрофильность поверхности ПТФЭ-Ti-Р по сравнению с фосфорсодержащим образцом (глава 5.2), данные о

химическом составе пленки ПТФЭ с системой Ti-P согласуются с предположением о присутствии молекул воды, связанных с поверхностью ПТФЭ-Ti-P. При этом, характеристики поверхности ПТФЭ-P с низкой концентрацией фтора и большим содержанием кислорода после обработки TiCl_4 и H_2O (система P-Ti) становятся идентичными характеристикам ПТФЭ-Ti. Можно предположить, что при обработке фосфорсодержащего полимера титансодержащим реагентом происходит перестройка приповерхностного слоя полимера, в результате которой происходит дегидратация поверхности ПТФЭ и прививка титансодержащих структур, затрудняющих доступ воды к атомам фосфора. При этом на поверхности ПТФЭ-P-Ti снижается концентрация кислорода и снова возрастает концентрация фтора.

На РФЭ-спектре ПТФЭ с двухкомпонентной системой V-P, по аналогии со спектрами ПТФЭ-P и ПТФЭ-Ti-P, видно резкое снижение интенсивности пиков фтора и повышение концентрации кислорода по сравнению с немодифицированной пленкой и пленками с монокомпонентными Ti- и V-содержащими структурами. Однако обработка ПТФЭ-P парами оксохлорида ванадия и воды на втором цикле (система P-V) не способствует снижению концентрации кислорода и повышению концентрации фтора, в сравнении с ПТФЭ-P-Ti. Такие различия можно объяснить с точки зрения особенностей энергетических характеристик и морфологии поверхности указанных образцов. Ранее было установлено, что образец с системой P-V проявляет гидрофильные свойства в большей степени, чем ПТФЭ-P-Ti, соответственно, для ПТФЭ-P-V может быть характерна более активная сорбция молекул воды на фосфорсодержащих функциональных группах. АСМ-исследования фосфор-ванадийсодержащей пленки ПТФЭ показали наличие на поверхности ПТФЭ-P-V участков, отличающихся по адгезионным характеристикам от поверхности фторполимерной матрицы. По всей видимости, данные участки могут являться P-V структурами, окруженными гидратной оболочкой. В связи с этим можно сделать вывод о разном характере взаимного влияния элементов-

модификаторов друг на друга и на свойства политетрафторэтилена. Так, обработка титансодержащего полимера парами трихлорида фосфора и воды способствует усилению влияния фосфороксидных функциональных групп на свойства поверхности полимерной пленки, а прививка титаноксидных групп на поверхность ПТФЭ-Р практически полностью нивелирует вклад фосфора в изменения свойств ПТФЭ. В то же время в двухкомпонентной системе V-Р, как и в Ti-Р, наличие ванадийоксидных структур усиливает свойства, проявляемые фосфороксидными группами (в частности, гидролитическую активность) на поверхности полимера, однако при обратной последовательности обработки ПТФЭ (система Р-V – $\text{PCl}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{VOCl}_3/\text{H}_2\text{O}$) взаимное влияние фосфора и ванадия практически отсутствует. Представленные данные по химическому составу образцов в сочетании с результатами проведенных АСМ исследований и оценкой энергетических характеристик поверхности образцов свидетельствуют о существенном влиянии химического модифицирования не только на электретные характеристики, но и на структурные превращения в поверхностном слое, которые могут приводить к значительному перераспределению взаимного расположения элементов как в исходной матрице, так и в составе прививаемых структур.

Таблица 11 – Химический состав поверхности модифицированных образцов ПТФЭ

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

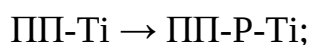
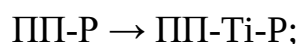
Результаты анализа данных РФЭС композиций на основе ПП также, как и в случае ПТФЭ, свидетельствуют о заметных структурно-химических трансформациях в поверхностном слое в зависимости от химической природы реагента при синтезе монокомпонентных структур, а также от последовательности обработки модификаторами при получении двухкомпонентных поверхностных композиций.

Поверхность немодифицированной пленки полипропилена, согласно данным РФЭС, приведенным в работе [182], характеризуется небольшим количеством кислорода (2,7 ат. %) помимо углерода, что связано с присутствием на поверхности полимерного материала химических дефектов, представленных группами вида $C=O$ и $C-OH$.

РФЭ-спектры ПП-Ti и ПП-V (рис. 49) и данные таблицы 12 свидетельствуют об одинаковой тенденции изменения концентрации элементов в поверхностном слое модифицированных продуктов – резко возрастает концентрация кислорода, уменьшается содержание углерода и появляются пики, свидетельствующие о появлении в поверхностном слое элементов-модификаторов. При этом более заметные трансформации происходят в образце ПП-Ti по сравнению с ПП-V – атомная концентрация титана почти в два раза выше по сравнению с содержанием ванадия и наблюдаются более существенные изменения в увеличении концентрации кислорода и снижении содержания углерода. Химический состав ПП-P по данным РФЭС свидетельствует о заметно меньшем воздействии фосфора на состав поверхностного слоя полимера и соотношение C/O в отличие от титан- и ванадийсодержащих образцов. При этом, обработка ПП парами трихлорида фосфора и воды не способствует резкому повышению концентрации кислорода на поверхности полимера, как в случае ПТФЭ. Так как данный эффект у фторполимера предположительно связан с образованием комплексов фосфора и молекул воды из воздуха, можно сделать вывод, что у ПП сорбция воды играет меньшую роль в изменении состава поверхностного слоя полимера. Поскольку поверхность

полипропилен является более гидрофильной, чем поверхность ПТФЭ, сорбция воды из воздуха происходит равномерно по всей поверхности пленки и активного образования комплексов фосфора и воды не происходит. Концентрация фосфора на поверхности ПП-Р существенно меньше чем концентрация элементов-модификаторов в ПП-Ti и ПП-V, а отношение C/O в ПП, ПП-Р, ПП-V, ПП-Ti составляет 36,04, 5,61, 2,39 и 1,02 соответственно.

Таким образом, исходя из значений концентрации модификаторов в исследованных композициях, можно сделать вывод, что наиболее активно взаимодействует с ПП тетрахлорид титана (концентрация Ti составляет 15,28 ат. %), наименее реакционноспособным оказался трихлорид фосфора (концентрация Р составляет 2,84 ат. %). Оксохлорид ванадия (V) (содержание ванадия в ПП 8,19 ат. %) по активности занимает промежуточное положение между указанными модификаторами. Полученные данные хорошо коррелируют с повышением концентрации элемента-модификатора и кислорода в модифицированных образцах ПП. Результаты РФЭС по химическому составу двухкомпонентных поверхностных структур на ПП позволили выявить композиции, обладающие химическим составом поверхностного слоя, близким по кислороду и углероду к соответствующим однокомпонентным системам:



Как следует из представленных групп модифицированных пленок ПП и концентраций углерода и кислорода в них (таблица 12), определяющее влияние на изменение отношения C/O оказывает элемент, который в двухкомпонентной системе вводится вторым. В случае с ванадийсодержащими образцами именно ванадий влияет на отношение C/O независимо от вида двухкомпонентной поверхностной структуры с его участием.

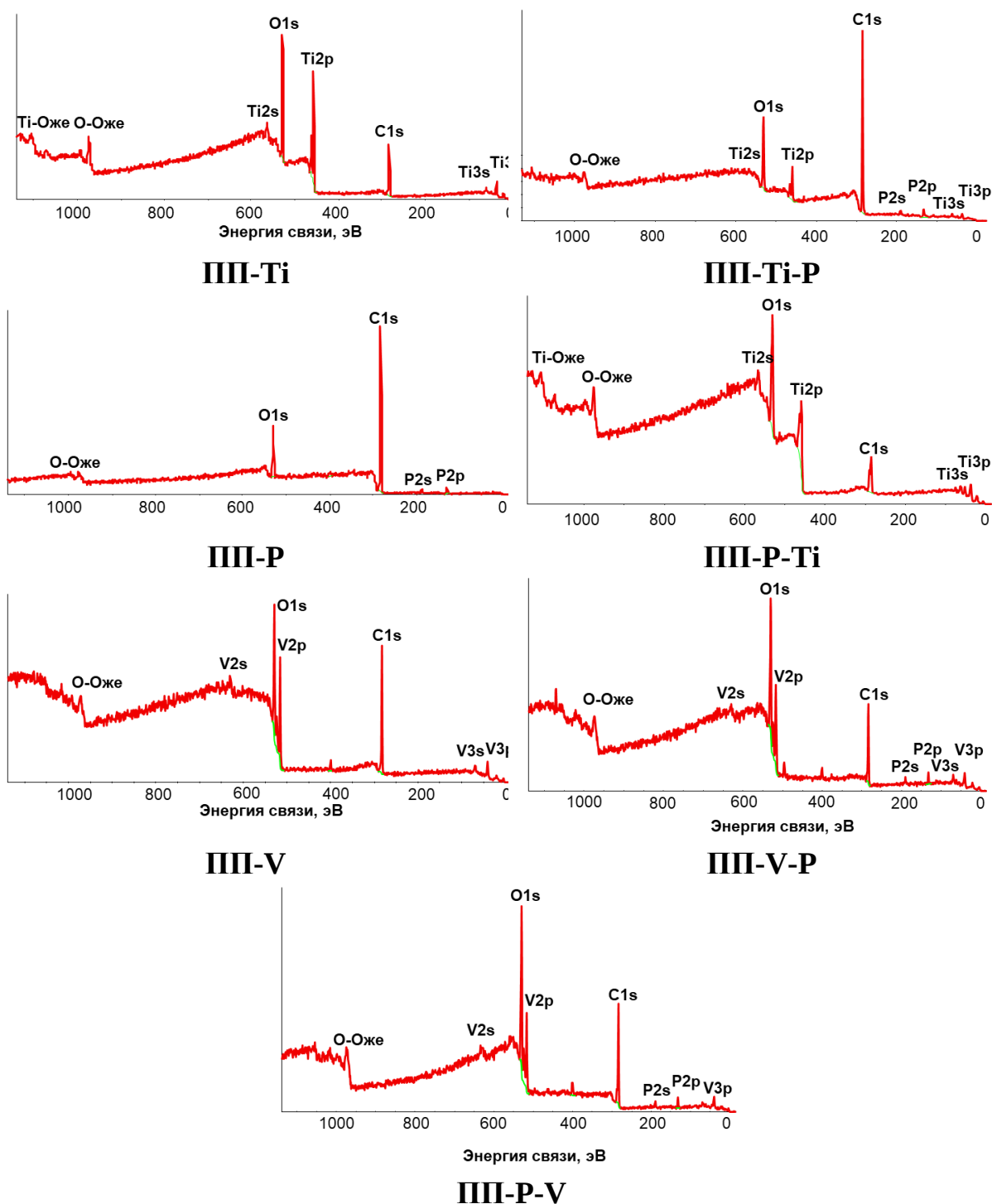


Рисунок 49 – РФЭ-спектры модифицированных пленок ПП

Это может быть связано с тем, что PCl_3 и VOCl_3 в процессе синтеза частично растравливают поверхность полимерной пленки, вызывают перестройку приповерхностного слоя и диффундируют в объем полимера, поэтому последовательность введения элементов-модификаторов

практически не влияет на соотношение С/О в двухкомпонентных ванадий- и фосфорсодержащих образцах ПП.

На поверхности образцов ПП с двухкомпонентными системами Ti-P и V-P соотношения элементов Ti/P и V/P равны 0,7 и 2 соответственно. Судя по всему, после обработки пленки парами оксохлорида ванадия и воды PCl_3 хемосорбируется на поверхности ПП не так активно, как после прививки титансодержащих структур. РФЭ-спектр образца с двухкомпонентной системой P-Ti идентичен спектру ПП-Ti – после обработки поверхности ПП парами трихлорида фосфора и воды, предположительно, происходит перестройка приповерхностного слоя и диффузия PCl_3 в объем полимера, а последующая обработка ПП парами TiCl_4 и H_2O приводит к изменению химического состава его поверхности, характерного для ПП-Ti, но при этом концентрация титана в данном образце возрастает по сравнению с однокомпонентным титансодержащим образцом. Обработка фосфорсодержащей пленки ПП парами оксохлорида ванадия и воды (система P-V) способствует увеличению концентрации кислорода и фосфора на поверхности полимера в ~2 раза. Причина может заключаться в изменении структуры и состава поверхности полимера вследствие окисляющего воздействия VOCl_3 .

Таблица 12 – Химический состав поверхности модифицированных образцов ПП

Образец	Концентрация химического элемента-модификатора, ат. %				
	С	О	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

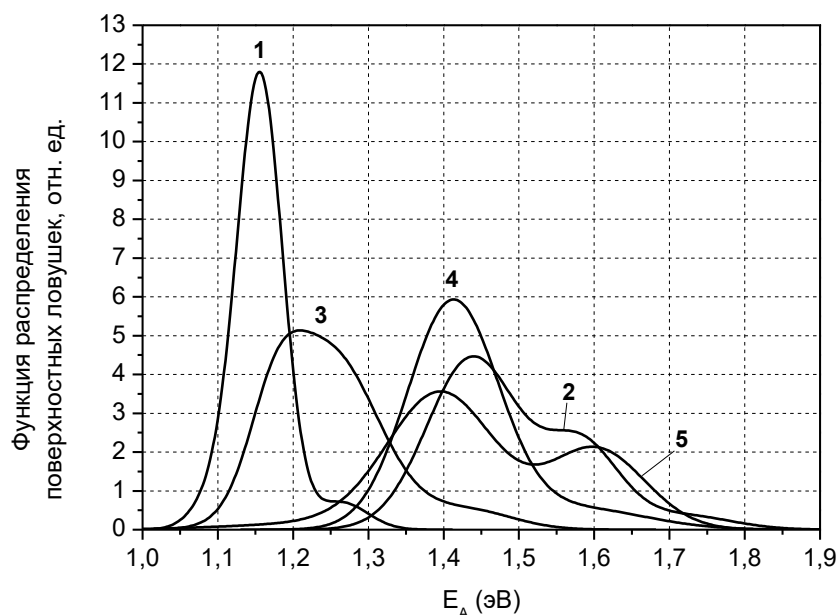
Таким образом, существует общая тенденция в изменениях химического состава ПТФЭ и ПП в зависимости от элементов-модификаторов. Обработка поверхности трихлоридом фосфора, в отличие от TiCl_4 и VOCl_3 , приводит не только к изменению химического состава поверхности полимеров, но и к изменению соотношения элементов в составе самих полимерных матриц ввиду возможной перестройки приповерхностного слоя пленок и частичной диффузии хлорида в их объем. Такая закономерность соблюдается как для полимеров после первого цикла обработки парами PCl_3 и H_2O (система Р), так и для образцов, предварительно обработанных парами TiCl_4 (VOCl_3) и H_2O (системы Ti-Р и V-Р). При этом взаимное влияние элементов-модификаторов зависит от последовательности обработки полимерных матриц реагентами.

5.5 Анализ энергетических ловушек на поверхности полимерных композиций разного состава

Представленные на рис. 50 и 51 энергетические спектры центров захвата заряда на исходном и модифицированных образцах пленки ПТФЭ позволяют оценить вклад элементоксидных группировок в стабилизацию электростатического заряда. Анализ приведенных на рис. 50 зависимостей для группы ПТФЭ-Ti – ПТФЭ-Р – ПТФЭ-Ti-Р – ПТФЭ-Р-Ti свидетельствует, что ловушки, формирующиеся при модифицировании полимерной пленки, имеют более высокие значения энергии активации E_A (рис. 50, кривые 2-5), чем ловушки исходного полимерного материала. На всех кривых, за исключением кривой 4, характеризующей структуры ПТФЭ-Ti-Р, можно выделить по два пика. Немодифицированная пленка ПТФЭ характеризуется наличием на ее поверхности центров захвата с $E_A = 1,16$ эВ и $E_A = 1,26$ эВ, относящихся, вероятнее всего, к окисным дефектам поверхности полимерной матрицы и являющихся, по-видимому, центрами хемосорбции хлоридов

титана и фосфора. Наиболее высокие энергии активации ловушек наблюдаются в образцах с титансодержащими группами, в том числе, в сочетании с фосфороксидными центрами (кривые 2, 4, 5 на рис. 50). Модифицирование ПТФЭ парами трихлорида фосфора и воды приводит к образованию ловушек, имеющих широкое распределение с основным максимумом $E_A = 1,21$ эВ и ловушек, распределенных в окрестности с $E_A = 1,43$ эВ.

При обработке исходной пленки парами тетрахлорида титана и воды появляются две группы ловушек с энергиями активации $E_A = 1,44$ эВ и $E_A = 1,58$ эВ. Существенно изменяется форма энергетического спектра при синтезе двухкомпонентных систем (кривые 4, 5 на рис. 50). В образце ПТФЭ-Ti-P следует обратить внимание на центры захвата с $E_A = 1,41$ эВ, характерные для продуктов ПТФЭ-Ti и ПТФЭ-P (1.44 и 1.43 эВ, соответственно). Но при этом практически перестают проявляться ловушки с $E_A = 1,58$ эВ (кривая 4 на рис. 50). Наиболее высокоэнергетические ловушки, связанные с двухкомпонентными структурами, формируются в результате обработки фосфорсодержащего образца парами тетрахлорида титана и воды. В энергетическом спектре синтезированного образца ПТФЭ-P-Ti наблюдаются два четко выраженных максимума, соответствующие значениям $E_A = 1.40$ эВ и $E_A = 1.60$ эВ (кривая 5 на рис. 50).



1 – исходный образец; 2 – титансодержащий образец; 3 – фосфорсодержащий образец; 4 – образец с системой Ti-P; 5 – образец с системой P-Ti.

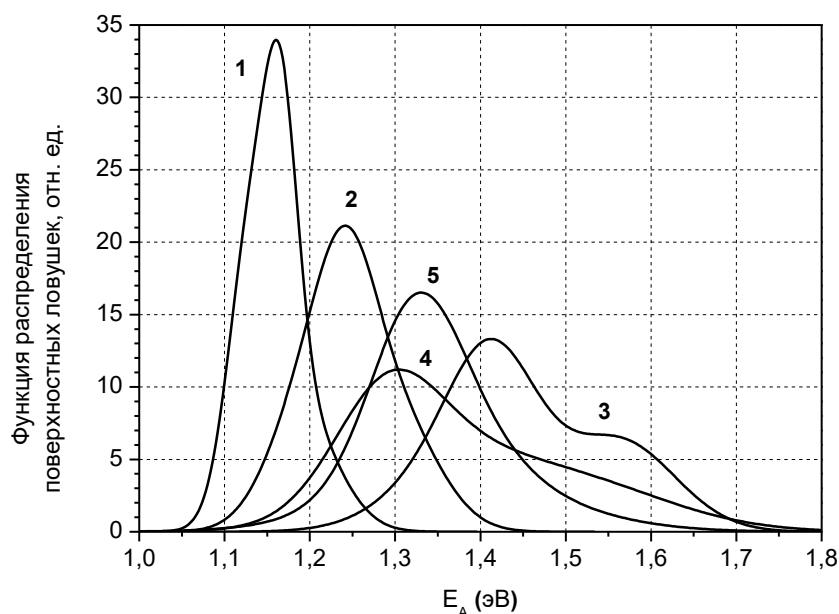
Рисунок 50 – Энергетические спектры центров захвата заряда в исходном и модифицированных образцах ПТФЭ

Таким образом, наиболее существенное влияние титана в двухкомпонентных системах проявляется при последовательной обработке исходной пленки ПТФЭ сначала парами трихлорида фосфора и воды, а затем парами тетрахлорида титана и воды. Анализ полученных изменений энергетических характеристик поверхности в модифицированных образцах позволяет сделать вывод о существенном перераспределении электронной плотности в поверхностных центрах с появлением более электроотрицательных элементов в составе полярных групп со связями вида C–O–P, C–O–Ti, C–O–P–O–Ti и C–O–Ti–O–P.

При рассмотрении группы ПТФЭ-V – ПТФЭ-P – ПТФЭ-V-P – ПТФЭ-P-V следует особенно отметить образец ПТФЭ-V, содержащий ловушки с наибольшими значениями энергии активации $E_A = 1,41$ эВ и $E_A = 1,56$ эВ, по всей видимости, связанные непосредственно с атомом ванадия, а также с атомом кислорода, связанным с V двойной связью. Кроме того, на

поверхности ПТФЭ-V присутствует небольшое количество ловушек с $E_A = 1,3$ эВ, характерных и для двойных систем Р-V и V-P на ПТФЭ (рис. 51).

Таким образом из всех модифицированных пленок ПТФЭ ванадийсодержащий образец ПТФЭ характеризуется самыми высокоэнергетическими центрами захвата заряда на его поверхности.



1 – исходный образец; 2 – фосфорсодержащий образец; 3 – ванадийсодержащий образец; 4 – образец с системой V-P; 5 – образец с системой Р-V

Рисунок 51 – Энергетические спектры центров захвата заряда в исходном и модифицированных образцах ПТФЭ

Исходный образец П(ТФЭ-ГФП) обладает двумя группами ловушек заряда на поверхности (рис. 52, кривая 1) – с энергией активации 1, 1,5 и 1,25 эВ. По-видимому, это обусловлено различной природой звеньев цепи сополимера, а также окисными дефектами поверхности матрицы. На спектре П(ТФЭ-ГФП)-Ti (рис. 52, кривая 2) также наблюдаются два пика, соответствующие группам ловушек с энергией активации 1,28 и 1,43 эВ. Образцы П(ТФЭ-ГФП)-Р и П(ТФЭ-ГФП)-V (рис. 52, кривые 3 и 4) характеризуются наличием трех различных групп ловушек заряда – 1, 10;

1,29; 1,41 эВ и 1,24; 1,40; 1,65 эВ соответственно. Наиболее энергетически глубокими центрами захвата заряда, как видно из восстановленных спектров, обладает ванадийсодержащий образец.

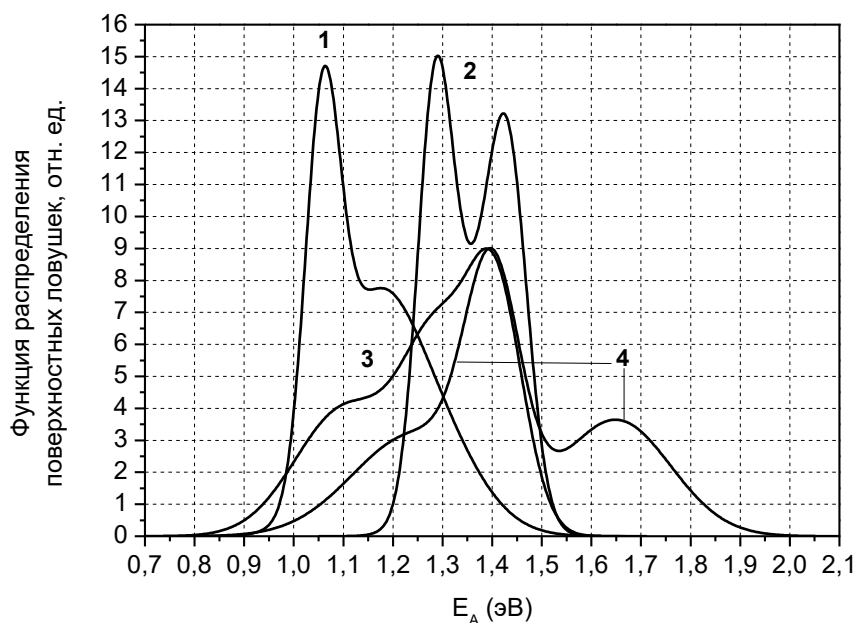


Рисунок 52 – Энергетические спектры центров захвата заряда исходного и модифицированных образцов П(ТФЭ-ГФП): 1 – исходный образец; 2 – титансодержащий образец; 3 – фосфорсодержащий образец; 4 – ванадийсодержащий образец.

На спектре П(ТФЭ-ГФП), модифицированного двухкомпонентной Ti-P системой (рис. 53, кривая 4), наблюдается исчезновение пика в области 1,43 эВ, который характеризовал одну из групп ловушек титансодержащего образца, а также исчезают два пика 1,10 и 1,41 эВ, характерных для фосфорсодержащего П(ТФЭ-ГФП). Однако концентрация ловушек заряда с энергией активации $\sim 1,28$ -1,30 эВ, характерных для П(ТФЭ-ГФП)-Ti, существенно возрастает.

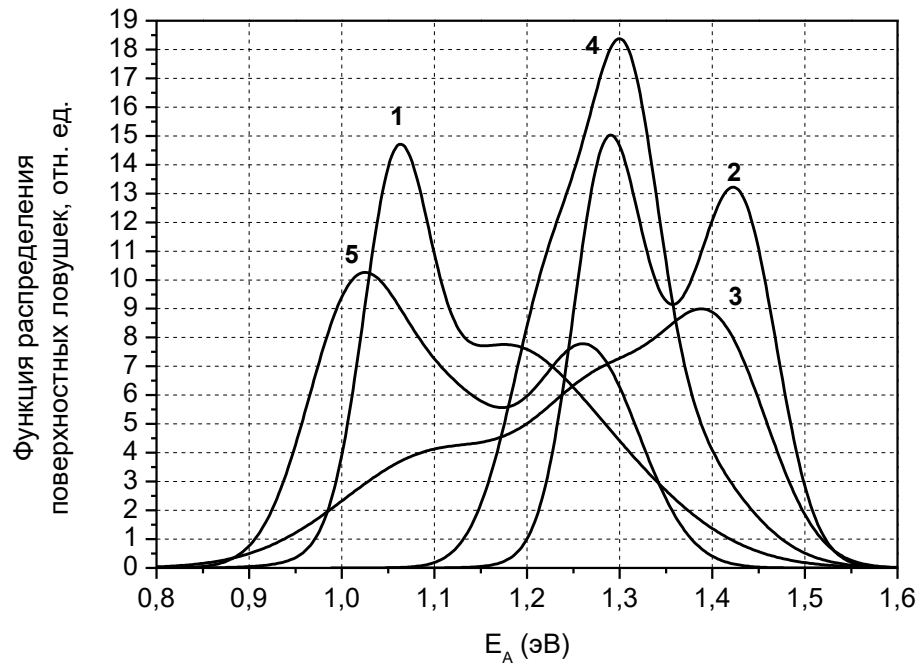


Рисунок 53 – Энергетические спектры центров захвата заряда в исходном и модифицированных образцах П(ТФЭ-ГФП): 1 – исходный образец; 2 – титансодержащий образец; 3 – фосфорсодержащий образец; 4 – образец с системой Ti-P; 5 – образец с системой P-Ti.

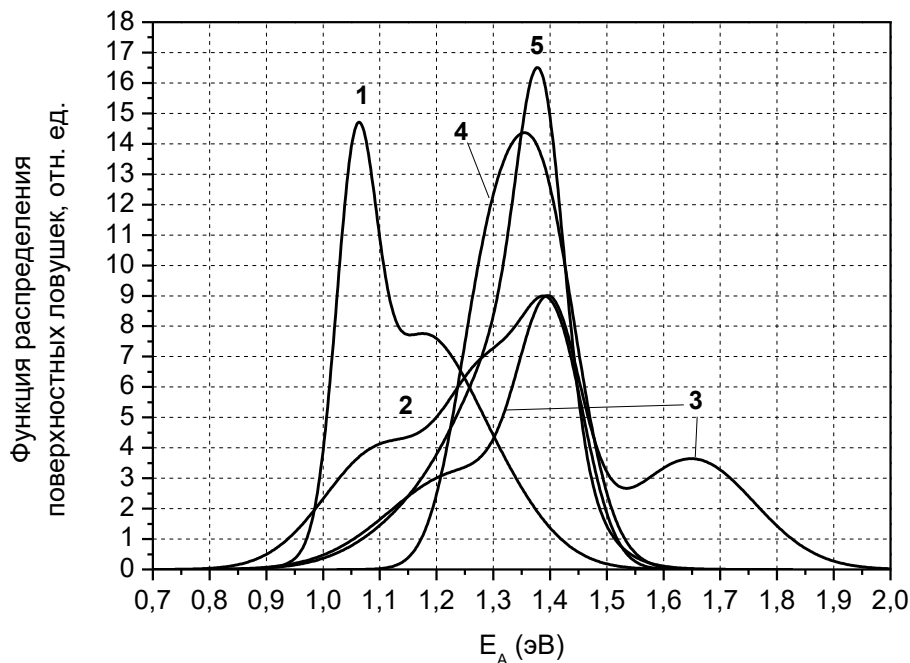


Рисунок 54 – Энергетические спектры центров захвата заряда в исходном и модифицированных образцах П(ТФЭ-ГФП): 1 – исходный образец; 2 – фосфорсодержащий образец; 3 – ванадийсодержащий образец; 4 – образец с системой V-P; 5 – образец с системой P-V.

У образца П(ТФЭ-ГФП)-Р-Ti (рис. 53, кривая 5), напротив, наблюдается рост концентрации центров захвата заряда с энергией активации $\sim 1,29$ и $1,10$ эВ, характерных для фосфорсодержащего П(ТФЭ-ГФП).

В спектрах П(ТФЭ-ГФП)-Р-V и П(ТФЭ-ГФП)-V-Р (рис. 54, кривые 4 и 5) наблюдается исчезновение пика, соответствующего группе самых энергетически глубоких центров захвата заряда с энергией активации $1,65$ эВ, характерных для П(ТФЭ-ГФП)-V, и пика с максимумом в $1,10$ эВ, характерного для П(ТФЭ-ГФП)-Р. Энергетические спектры П(ТФЭ-ГФП)-Р-V и П(ТФЭ-ГФП)-V-Р практически идентичны, однако образцу с системой Р-V соответствует более высокая концентрация ловушек с энергией активации $1,40$ - $1,41$ эВ, характерных и для ванадийсодержащего, и для фосфорсодержащего образца, а также незначительное повышение концентрации центров захвата заряда с энергией активации $1,24$ эВ, соответствующей одной из групп ловушек заряда фосфорсодержащего образца.

Данные восстановленных энергетических спектров захвата заряда исходного и модифицированных образцов ПП свидетельствуют о том, что пленка с двухкомпонентной системой Ti-Р, для которой наблюдается наилучший эффект стабилизации электрета, обладает самыми высокоэнергетическими ловушками ($E_A = 0,96$ эВ) с высокой концентрацией (рисунок 55).

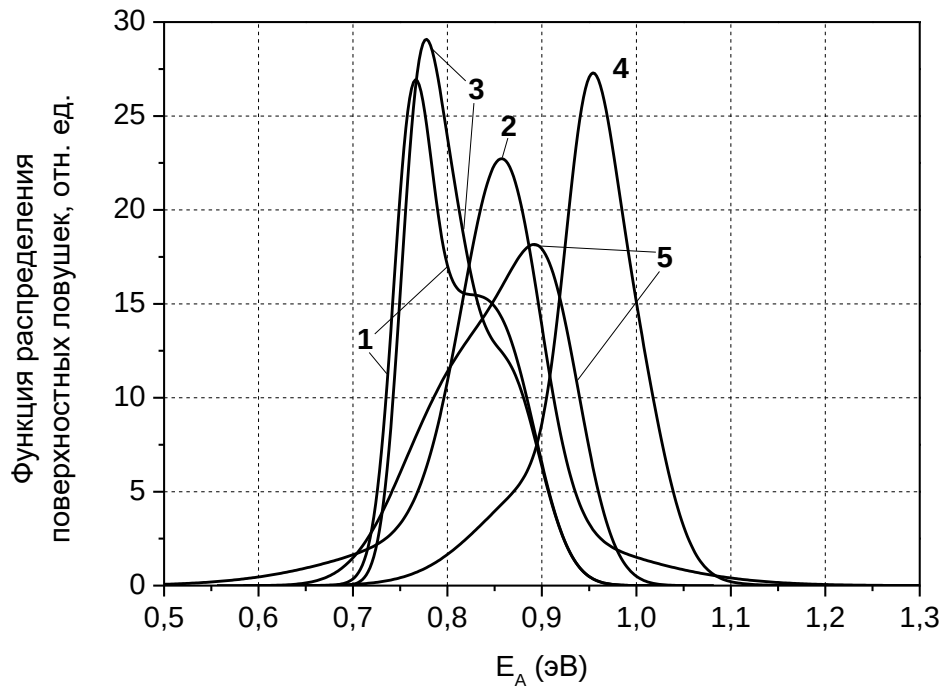


Рисунок 55 – Энергетические спектры центров захвата заряда в исходном и модифицированных образцах ПП: 1 – исходный образец; 2 – титансодержащий образец; 3 – фосфорсодержащий образец; 4 – образец с системой Ti-P; 5 – образец с системой P-Ti.

На энергетических спектрах центров захвата заряда образцов ПП-V, ПП-V-P и ПП-P-V, показывающих аналогичную термостабильность электрентного состояния, наблюдаются аналогичные пики распределения поверхностных ловушек с максимумом $E_A = 0,89-0,9$ эВ, относящиеся, по всей видимости, к ванадийсодержащим центрам. Также на спектрах образцов с двухкомпонентными P-V- и V-P-системами регистрируются пики с меньшей энергией активации ($E_A = 0,83$), которые могут являться смещенными пиками, соответствующими фосфорсодержащим группировкам (рисунок 56).

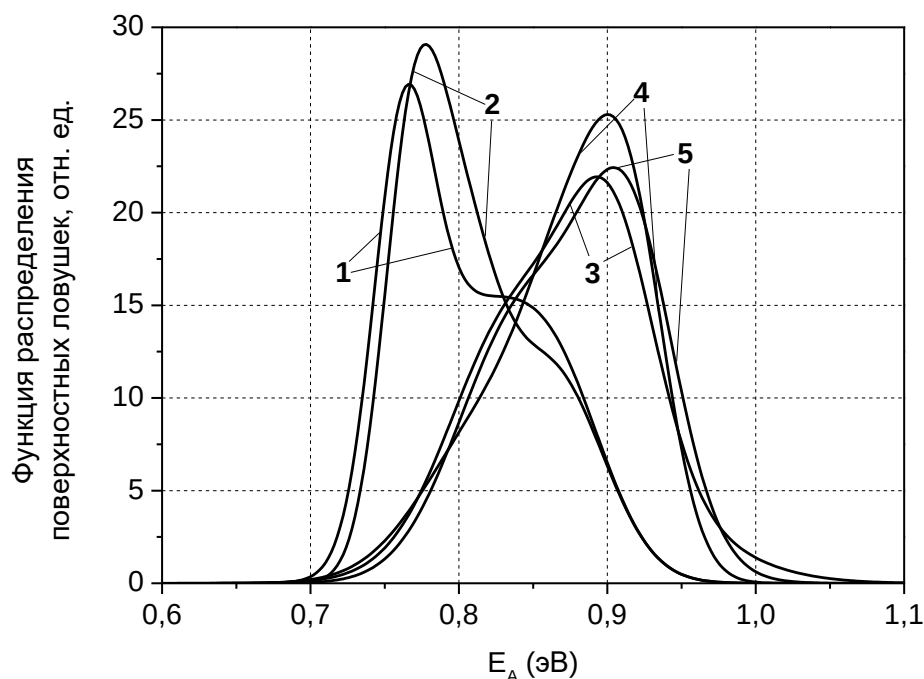


Рисунок 56 – Энергетические спектры центров захвата заряда в исходном и модифицированных образцах ПП: 1 – исходный образец; 2 – фосфорсодержащий образец; 3 – ванадийсодержащий образец; 4 – образец с системой V-P; 5 – образец с системой P-V.

Для модифицированных пленок ПЭВД также наблюдается образование более высокоэнергетических центров захвата заряда по сравнению с немодифицированной подложкой (рисунок 57). Энергетические спектры пленок ПЭВД-Р и ПЭВД-Р-V практически идентичны – данные образцы обладают большим количеством ловушек с $E_A = 1,09$ эВ и $E_A = 1,1$ эВ соответственно. Очевидно, что эти ловушки представляют собой фосфороксидные структуры на поверхности полимера, при этом вклад ванадийсодержащих групп, расположенных на поверхности образца ПЭВД-Р-V незначителен. На поверхности ванадийсодержащей пленки ПЭВД наблюдается образование новых центров захвата заряда с $E_A = 1,12$ эВ, предположительно являющихся ванадийоксидными структурами. На спектре образца ПЭВД-V-Р можно выделить два пика, один из которых представляет собой смещенный пик ванадийсодержащего образца ($E_A = 1,15$ эВ), а второй указывает на появление новых наиболее высокоэнергетических

ловушек ($E_A = 1,22$ эВ), по всей видимости, являющихся двухкомпонентными ванадий-фосфороксидными структурами.

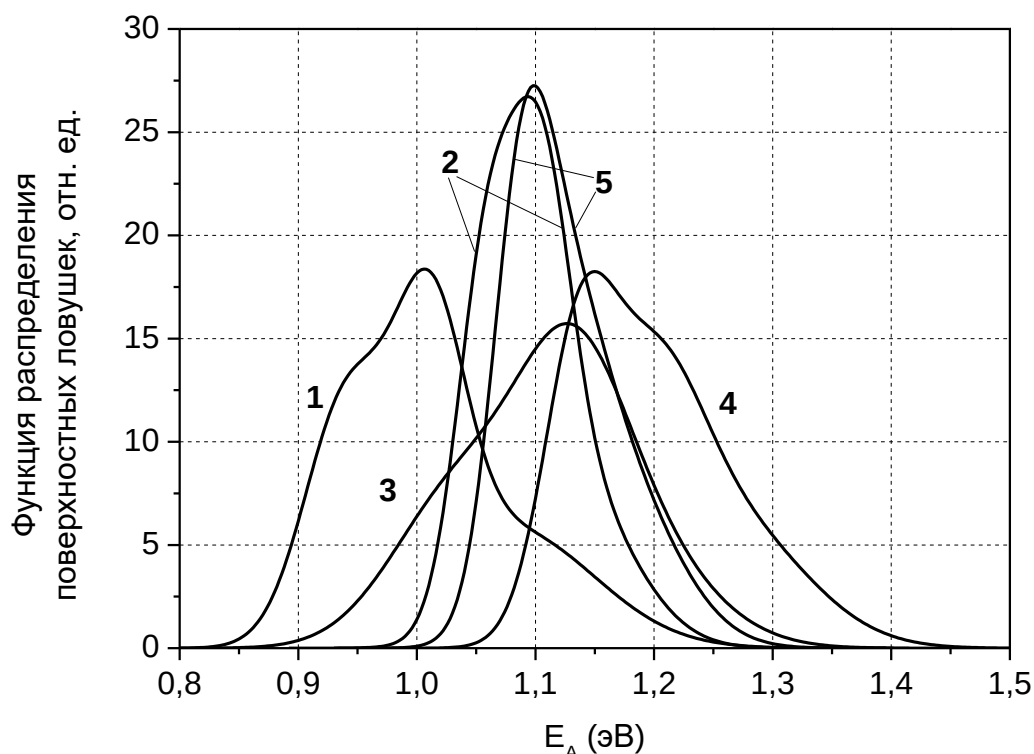


Рисунок 57 – Энергетические спектры центров захвата заряда в исходном и модифицированных образцах ПЭВД: 1 – исходный образец; 2 – фосфорсодержащий образец; 3 – ванадийсодержащий образец; 4 – образец с системой V-P; 5 – образец с системой P-V.

Исследование энергетических спектров центров захвата заряда исходного и модифицированных образцов ПЭТФ показало, что образования более энергетически глубоких ловушек электрета заряда не происходит (Приложение Б). Это полностью коррелирует с данными ТСРПП для данного полимера, и подтверждает недостаточную эффективность поверхностной модификации ПЭТФ для регулирования его электретных характеристик.

Таким образом, наиболее высокоэнергетическими центрами захвата заряда для всех неполярных полимерных матриц являются ловушки, связанные с ванадийоксидными структурами и с двухкомпонентными системами P-Ti и Ti-P, а изменение электретных характеристик полимеров обуславливается не только

составом привитых элементооксидных структур и последовательностью введения на поверхность полимеров элементов-модификаторов, но также и в значительной степени зависит от химической природы полимерной матрицы.

5.6 Оценка электрофильтрующих характеристик полимерного электрета

Сравнительный анализ результатов исследований электретных свойств модифицированных полимерных пленок показал, что наилучшего эффекта стабилизации электретного состояния удалось добиться для матрицы ПТФЭ введением ванадийоксидных наноструктур на поверхность пленки. Для оценки эксплуатационных свойств данного полимерного электрета была исследована его эффективность удаления наночастиц загрязнений из газовой среды (воздуха). В качестве фильтрующего материала использовали электретную пленку ПТФЭ-V.

Испытания экспериментальной модели электретного воздушного фильтра проводили в соответствии с методикой испытания фильтров и фильтрующих материалов, применяемых для очистки приточного воздуха в системах вентиляции и кондиционирования [183].

Воспроизводимость результатов оценивали по 5 параллельным измерениям массы уловленной пыли, среднеквадратичное отклонение рассчитывали по формуле:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x - x_{\text{ср}})^2}{n \cdot (n - 1)}} \quad (1)$$

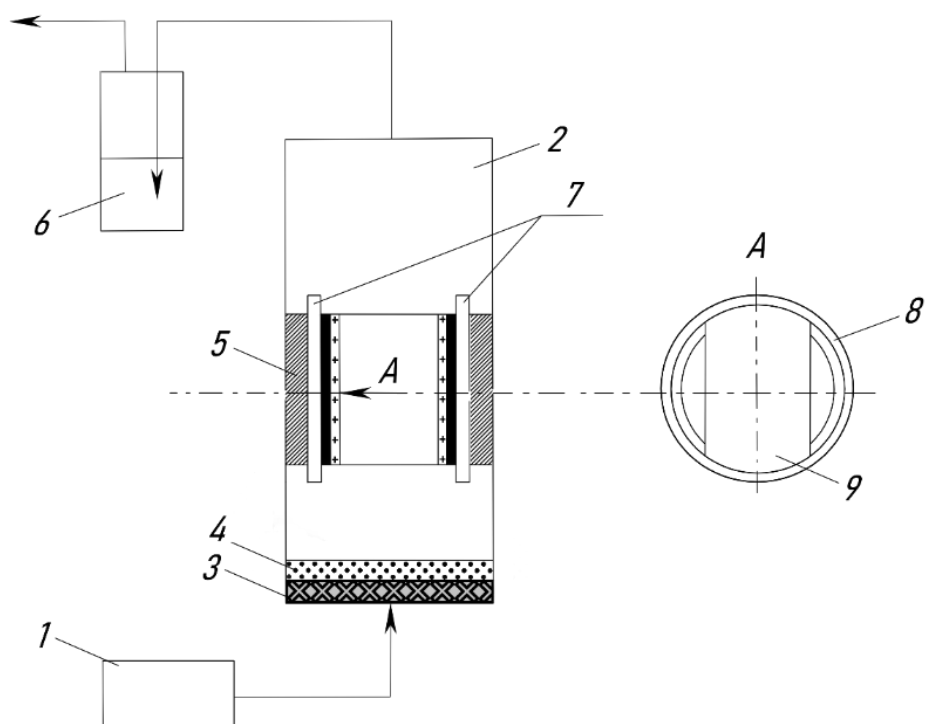
Пример расчета среднего значения массы уловленной пыли и среднеквадратичного отклонения приведен в таблице 13.

Таблица 13 - Результаты измерения массы уловленной пыли для немодифицированной пленки ПТФЭ

Образец	Масса уловленной пыли, G_y , г						Среднеквадр. отклонение, S
	G_{y1}	G_{y2}	G_{y3}	G_{y4}	G_{y5}	$G_{y\text{ ср}}$	
ПТФЭ исх.	0,0105	0,0062	0,0149	0,0221	0,0187	0,0142	0,008

Среднеквадратичное отклонение измерений массы уловленной пыли для всех образцов составляло не более 0,008 г.

Схема фильтра и его характеристики представлены на рисунке 58 и в таблице 13. Электретный фильтр для кондиционирования воздуха состоит из диэлектрического корпуса (2), фильтрующей ячейки (7) и держателя фильтрующей ячейки, выполненного из непроводящего материала. Фильтрующая ячейка состоит из двух пленок ПТФЭ с нанесенными на них металлическими электродами (9), предварительно заряженных в положительном коронном разряде до начального потенциала поверхности $V_0 = +215$ В. Полимерные пленки закреплены в алюминиевых разъемных кольцах (8) и расположены друг напротив друга в держателе таким образом, чтобы заряженная поверхность фильтрующего материала была обращена к воздушному потоку.



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

Рисунок 58 – Схема экспериментальной модели электретиного воздушного фильтра

Таблица 14 – Основные характеристики экспериментальной модели электретиного фильтра

Характеристика	Значение
Объем электретиного фильтра, V_{ϕ}	$5,0 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$
Площадь фильтрующей поверхности, S_{ϕ}	$1,9 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$
Площадь сечения воздухопровода, $S_{\text{в}}$	$7,5 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$
Расход воздуха, поступающего на фильтр, $Q_{\text{в}}$	$6,0 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/\text{ч}$
Воздушная нагрузка на фильтр, W_{ϕ}	$30,8 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$
Начальная концентрация искусственной пыли в воздухе, $C_{\text{п}}$	200 г/м^3

Искусственную запыленность воздуха создавали с помощью аэросила с диаметром частиц $\delta = 10-40$ нм (4), навеску которого располагали в нижней части корпуса фильтра под фильтрующей ячейкой (рис. 58). Для проведения ускоренных испытаний начальную концентрацию искусственной пыли в воздухе увеличили по сравнению с рекомендуемой. 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), избыток искусственной пыли на выходе из корпуса фильтра улавливался с помощью барботера с водой (6). Продувку электретного фильтра прекращали, когда вся навеска искусственной пыли оседала на фильтрующем материале или была уловлена барботером с водой.

Для сравнительных испытаний использовали два типа фильтрующего материала – немодифицированную пленку ПТФЭ (образец сравнения) и пленку ПТФЭ-V, обладающую наилучшими электретными характеристиками из всех модифицированных полимерных образцов, исследованных ранее. Полимерные пленки взвешивали на аналитических весах до и после каждого испытания, затем вычисляли массу пыли, уловленной фильтрующим материалом. Расчет степени очистки воздуха в фильтре (эффективности фильтра) проводили по формуле:

$$\eta = \frac{G_y}{G_n} \cdot 100, \quad (2)$$

где G_y – масса пыли, уловленной фильтрующим материалом, г;

G_n – масса пыли, поступившей на фильтр, г.

Пылеемкость фильтра определяли по формуле:

$$\Pi = \frac{G_y}{S_\Phi}, \quad (3)$$

где G_y – масса пыли, уловленной фильтрующим материалом, г;

S_Φ – площадь фильтрующей поверхности, м².

Для расчета эффективности и пылеемкости фильтра использовали среднее значение массы уловленной пыли.

Результаты пылевых испытаний электретного фильтра с двумя типами фильтрующего материала представлены в таблице 15.

Таблица 15 - 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

Согласно полученным данным, использование пленки ПТФЭ, модифицированной ванадийоксидными структурами, вместо исходного ПТФЭ в условиях ускоренных испытаний позволило повысить эффективность электретного фильтра и его пылеемкость практически в два раза. Данную экспериментальную модель фильтра после доработки будет возможно адаптировать к условиям промышленного производства. Известно, что использование в качестве фильтрующего материала волокнистых полимеров взамен пленочных позволяет увеличить эффективность фильтров ввиду увеличения удельной поверхности фильтрующего элемента [1]. Поэтому в дальнейшем планируется разработка электретного фильтра для кондиционирования воздуха, использующего в качестве фильтрующего материала волокнит на основе модифицированного ванадийсодержащими структурами ПТФЭ.

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 электретных 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 электретного 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 P-Ti и Ti-P . 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 ванадийсодержащими группами. Данные энергетических спектров ловушек согласуются с различиями в термостабильности электретного заряда ПТФЭ- Ti-P и ПП- Ti-P 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 СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ПТФЭ – политетрафторэтилен

ПП – полипропилен

ПММА – полиметилметакрилат

ПЭВД – полиэтилен высокого давления

ПЭНД – полиэтилен низкого давления

ПЭСР – полиэтилен средней плотности

ПЭНП – полиэтилен низкой плотности

ПЭВП – полиэтилен высокой плотности

ПЭТФ – полиэтилентерефталат

ТФЭ – тетрафторэтилен

ГФП – гексафторпропилен

П(ТФЭ-ГФП) – сополимер тетрафторэтилена с гексафторпропиленом

ПС – полистирол

ПВХ – поливинилхлорид

МН – молекулярное наслаивание

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

АСМ – атомно-силовая микроскопия

СЭП – свободная энергия поверхности

ТСРПП – термостимулированная релаксация поверхностного потенциала

ДТА – дифференциально-термический анализ

ТГА – термогравиметрический анализ

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Электреты / Под редакцией Г. Сесслера. – Москва : Мир, 1983. – 487 с. - ISBN: 978-5-458-32467-0.
2. Гороховатский, Ю. А. Электретный эффект и его применение / Ю. А. Гороховатский // Соросовский образовательный журнал. – 1997. – №8. – С. 92-98.
3. Губкин, А. Н. Электреты / А. Н. Губкин. – Москва : Наука, 1978. – 192 с. – ISBN ТАГ 377-14122017-65.
4. Бойцов, В. Г. Полимерные электреты в инновационных технологиях / В. Г. Бойцов, Д. А. Рычков // Известия Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена. – 2002. – Т. 2. – № 4. – С. 118-132.
5. Мяздриков, О. А. Электреты / О. А. Мяздриков, В. Е. Манойлов – Москва : Госкомэнергоиздат, 1962. – 99 с.
6. Тимофеев, В. Н. Электретный эффект и его применение: учебное пособие / В. Н. Тимофеев, Н. В. Шемонаев. – Рязань : Рязанская государственная радиотехническая академия, 1996. — 40 с.
7. Галиханов, М. Ф. Оценка распределения заряда в полимерном короноэлектрете / М. Ф. Галиханов, Р. М. Гарипов, А. А. Козлов и др. // Материаловедение. – 2010. – № 11. – С. 13-17.
8. Галиханов, М. Ф. Полимерные короноэлектреты: традиционные и новые технологии и области применения / М. Ф. Галиханов, Р. Я. Дебердеев // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – № 4. – С. 45-57.
9. Лучейкин, Г.А. Методы исследования электрических свойств полимеров / Г. А. Лучейкин. - Москва : Химия, 1988. – 160 с. – ISBN: 5-7245-0069-8.
10. Беляев, И. П. Электретный эффект / И. П. Беляев, В. П. Дружинин, И. Н. Рожков. – Оренбург : ОГПИ, 1997. – 126 с.
11. Рычков, А. А. Полимерные диэлектрики / А. А. Рычков, Д. А. Рычков, С. А. Трифонов. – Санкт-Петербург : Книжный дом, 2005. – 156 с.

12. Новиков, Г. К. Влияние плотности и концентрации центров захвата на подвижность носителей заряда в полимерных диэлектриках / Г. К. Новиков, В. В. Федчишин, Д. А. Ещенко [и др.] // Электротехника. – 2016. – №2. – С. 61-65.
13. Тютнев, А. П. Роль полимерной матрицы в переносе носителей заряда в молекулярно допированных полимерах / А. П. Тютнев, Р. Ш. Ихсанов, В. С. Саенко [и др.] // Химическая физика. – 2012. – №3. – С. 76-81.
14. Рычков, А. А. Эффект стабилизации электретного заряда в пленках политетрафторэтилена с химически модифицированной поверхностью / А. А. Рычков, В. Н. Пак, А. Е. Кузнецов [и др.] // Известия Российского государственного педагогического университета им. А. И. Герцена. – 2007. – Т. 7. – № 26. – С. 137-142.
15. Желтухина, Е. А. Исследование взаимосвязи глубины проникновения заряда с величиной поляризации полимерных материалов / Е. А. Желтухина, М. Ф. Галиханов, Э. Р. Мифтахова [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – №15. – С. 180-183.
16. Гужова, А. А. Влияние толщины полимерных пленок на электретные свойства / А. А. Гужова // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – №6. – С. 29-31.
17. Гольдаде, В. А. Электретные пластмассы. Физика и материаловедение / В. А. Гольдаде, Л. С. Пинчук ; Под редакцией В. А. Белого. – Минск : Наука и техника, 1987 – 232 с.
18. Луцейкин, Г. А. Полимерные электреты / Г. А. Луцейкин. – Москва : Химия, 1976. – 224 с.
19. Гужова, А. А. Влияние параметров электретирования на поверхностные и электретные свойства полиэтилентерефталата / А. А. Гужова, Д. Э. Темнов, М. Ф. Галиханов // Известия российского государственного педагогического университета им. А. И. Герцена. – 2013. – №157. – С. 55-60.
20. Рычков, А. А. Стабильность электретного заряда в пленках и волокнитах полиэтилена, модифицированных парами трихлорида фосфора / А. А. Рычков, Д. А. Рычков, С. А. Трифонов // Известия российского государственного

- педагогического университета им. А. И. Герцена. – 2007. – Т. 8. – № 38. – С. 89-97.
21. Патент № 2019064 Российская Федерация, МПК H04R19/04 (1990-01-01). Миниатюрный конденсаторный электретный микрофон : № 4886085/10 : заявл. 27.11.1990 : опубл. 30.08.1994 / Свиридов М. М. – 10 с.
 22. Биргер, М. И. Справочник по пыле- и золоулавливанию / М. И. Биргер, А. Ю. Вальдберг, Б. И. Мягков ; Под общей редакцией А. А. Русанова. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва : Энергоатомиздат, 1983. – 312 с.
 23. Патент на полезную модель № 205640 Российская Федерация, МПК A61F 9/00 (2006.01), A62B 23/06 (2006.01), B03C 3/00 (2006.01). Электростатический фильтр : № 2020139741 : заявл. 03.12.2020 : опубл. 26.07.2021 / Лещинская О. А. – 7 с.
 24. Патент № 2363518 Российская Федерация, МПК B01D 39/16 (2006.01). Электретное изделие с гетероатомами и низким коэффициентом насыщения фтором : № 2007140556/15 : заявл. 26.04.2006 : опубл. 10.08.2009 / Кирк С. М., Спарц Д. Р., Джоунс М. Е., Пачута С. Дж., Хуберти Джон С. – 28 с.
 25. Кравцов, А. Г. Способ анализа структуры и свойств регенерированных полимерных волокнистых фильтроматериалов для тонкой очистки воздуха / А. Г. Кравцов, М. В. Тумилович, Л. П. Пилиневич // Доклады Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники. – 2021. – Т. 19. – № 1. – С. 96-104.
 26. Патент № 2606611 Российская Федерация, МПК B01D 39/16 (2006.01) B01D 39/08 (2006.01). Электретные полотна с добавками, способствующими накоплению заряда : № 2015126456 : заявл. 15.03.2013 : опубл. 10.01.2017 / Шульц Н. Е., Ли Ф. Б., Себастьян Дж. М. – 17 с.
 27. Патент № 2448207 Российская Федерация, МПК D04H 3/16 (2006.01). Электретные полотна с усиливающими заряд добавками : № 2010148558/12 : заявл. 04.05.2009 : опубл. 20.04.2012 / Ли Ф. Б., Бэй Ф., Себастьян Дж. М., Джонес М. И. – 23 с.

28. Варехов, А. Г. Высокоэффективный электростатический фильтр-стерилизатор воздуха жилых помещений / А. Г. Варехов // Техничко-технологические проблемы сервиса. – 2015. – № 1 (31). – С. 6-11.
29. Осина, Ю. К. Влияние добавок технического углерода на стабильность электретного состояния полиэтилена высокого давления / Ю. К. Осина, М. Э. Борисова, М. Ф. Галиханов // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. – 2013. – №4-1. – С. 151-157.
30. Zafar, M. U. Effects of electret coating technology on coronary stent thrombogenicity / M. U. Zafar, J. J. Bravo-Cordero, S. Torramade-Moix, G. Escolar, D. Jerez-Dolz // Platelets. – 2022. – V. 33 – № 2. – P. 312-319.
31. Van Turnnhout, J. Electret filters for high-efficiency and high-flow air cleaning / J. Van Turnnhout, J.W.C. Adamse, W. J. Hoeneveld // Journal of Electrostatics. – 1980. – V. 8. – P. 369-379.
32. Высокоэффективная очистка газов от аэрозолей фильтрами Петрянова : монография / П. И. Басманов, В. Н. Кириченко, Ю. Н. Филатов, Ю. Л. Юров. – Москва : Наука, 2003. – 271 с.
33. Electret filters, production and properties / Edited by Stenhouse J.I.T., Gradon L., Marijnissen J.C.M. – Delft : Delft University Press, 1999. – 186 p. – ISBN 90-407-1986-1.
34. Глинка, Н. Л. Общая химия : учебное пособие / Н. Л. Глинка. – 24-е издание, испр. – Москва : Кнорус, 2022. – 748 с. – ISBN 978-5-406-01437-0.
35. Паншин, Ю. А. Фторопласты / Ю. А. Паншин, С. Г. Малкевич, Ц. С. Дунаевская. – Ленинград : Химия, 1978. – 232 с.
36. Волкова, Е. В. Некоторые особенности радиационнохимических превращений фторолефинов / Е. В. Волкова, П. В. Зимаков, А. В. Фокин // Атомная энергия. – 1969. – Т. 26. – Вып. 3. – С. 240-245.
37. Михайлин, Ю. А. Фторопласты / Ю. А. Михайлин // Полимерные материалы. – 2004. – № 1. – С. 26-28.

38. Смелов, А. В. Механические свойства и трибологические возможности модифицированного политетрафторэтилена / А. В. Смелов // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 6. – С. 73-80.
39. Bunn, C. W. Structure of Molecules and Crystals of Fluorocarbons // C. W. Bunn, E.R. Howells // Nature. –1954. – V.174. – P. 549-551.
40. Gao, Y. Bright singleactive layer small-molecular organic light-emitting diodes with a polytetrafluoroethylene barrier / Y. Gao, L. Wang, D. Zhang // Applied Physics Letters. – 2003. – V.82. – I. 2. – P. 155.
41. Курзина, И. А. Модификация поверхностных свойств ПТФЭ методами ионного и электронно-лучевого воздействия / И. А. Курзина, И. В. Пухова, К. П. Савкин // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2016. – Т. 13. – № 4. – С. 473-484.
42. Уолл, Л. Фторполимеры / Л. Уолл ; Под редакцией И. Л. Кнунянца, В. А. Пономаренко. – Москва : Мир, 1975. – 448 с.
43. Энциклопедия полимеров : в 3 томах. Том 3 – Полиоксадиазолы–Я / Под редакцией В. А. Кабанова. – Москва : Советская энциклопедия, 1977. – 1152 с.
44. Encyclopedia of Polymer Science and Technology / Edited by Herman. F. Mark. – 4-th edition. – New York : Wiley, 2014. – 12344 p. – ISBN 978-1118633892.
45. Балашова, Е. В. Влияние предыстории на поверхностные свойства полимеров в различных фазовых состояниях / Е. В. Балашова, В. Ю. Степаненко, А. Е Чалых // Сб. статей IX Всероссийской конференции "Структура и динамика молекулярных систем". – 2002. – С. 51-55.
46. Прокимов, А. А. Оригинальные конструктивные решения фазостабильных кабелей СВЧ-диапазона / А. А. Прокимов, К. Б. Джуринский, А. В. Фомченко // Компоненты и технологии. – 2015. – № 8 – С. 48-55.
47. Горяинова, А. В. Фторопласты в машиностроении / А. В. Горяинова, Г. К. Божков, М. С. Тихонова. – Москва : Машиностроение, 1971. – 233 с.
48. Справочник по электротехническим материалам / Под редакцией Ю. В. Корицкого. – изд. 3-е, перераб. Москва : Энергия, 1976. – 320 с.

49. IEEE International Conference on Solid Dielectrics-2013. 2013 IEEE International Conference on Solid Dielectrics (ICSD 2013) : Bologna, Italy, 30 June - 4 July 2013. – Piscataway : IEEE, 2013. – 1098 p. – ISBN 9781467344609, 9781479908073.
50. Андреас, Ф. Химия и технология пропилена / Ф. Андреас, К. Греббе ; Под редакцией З. Н. Полякова. – Ленинград : Химия, 1973. – 368 с.
51. Цветкова Л. Я. Термодинамика синдиотактического полипропилена в области от $T \rightarrow 0$ до 450 К / Л. Я. Цветкова, Н. Н. Смирнова, Т. А. Быкова // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. – 2007. – № 4. – С. 67-71.
52. Полипропилен / Под редакцией В. И. Пилиповского, И. К. Ярцева. – Ленинград : Химия, 1967. – 316 с.
53. Козлов, П. В. Химия и технология полимерных пленок / П. В. Козлов, Г. И. Брагинский. – Москва : Искусство, 1965. – 624 с.
54. Нехорошева, А. В. Атактический полипропилен и некристаллические полимеры пропилена: получение, строение, свойства и применение: монография / А. В. Нехорошева, В. П. Нехорошев. – Ханты-Мансийск: Полиграфист, 2008. – 130 с.
55. Северс, Э. Т. Реология полимеров / Э. Т. Северс ; Под редакцией А. Я. Малкина. – Москва : Химия, 1966 – 200 с.
56. Тадмор, З. Теоретические основы переработки полимеров / З. Тадмор, К. Гогос. – Москва : Химия, 1984 – 632 с.
57. Практикум по высокомолекулярным соединениям / Под редакцией В. А. Кабанова. – Москва : Химия, 1985. – 224 с.
58. Браун, Д. Практическое руководство по синтезу и исследованию свойств полимеров / Д. Браун, Г. Шердон, В. Керн ; Под редакцией В. П. Зубова. – Москва : Химия, 1976. – 256 с.
59. Мухин, В. С. Качество печати как мера точности передачи информации – допустимые пределы / В. С. Мухин, А. Л. Ворожцов // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. – 2019. – Вып. 3. – С. 496-503.

60. Николаев, А. Ф. Технология полимерных материалов: учебное пособие / А. Ф. Николаев, В. К. Крыжановский. – Санкт-Петербург : Профессия, 2011. – 536 с. – ISBN 978-5-93913-152-0.
61. Perrin, M. W. The story of polyethylene / M. W. Perrin // Research. – 1953. – V. 6. – P. 111-118.
62. Gibson, R. O. The discovery of polythene / R. O. Gibson // The Royal Institute of Chemistry, Lecture Series. – 1964. – №1. – P. 1-30.
63. Уайт, Дж. Л. Полиэтилен, полипропилен и другие полиолефины / Дж. Л. Уайт, Д. Д. Чой ; Под редакцией Е. С. Цобкалло. – Санкт-Петербург : Профессия, 2006. – 256 с. – ISBN 5-93913-105-0.
64. Технология пластических масс : учебное пособие / Под редакцией В. В. Коршака. – 3-е изд. – Москва : Химия, 1985. – 560 с.
65. Поляков, А. В. Полиэтилен высокого давления. Научно-технические основы промышленного синтеза / А. В. Поляков, Ф. И. Дунто. – Ленинград : Химия, 1988. – 200 с. – ISBN 978-5-458-34033-5.
66. Макаров, В. Г. Промышленные термопласты: справочник / В. Г. Макаров, В. Б. Коптенармусов. – 4-е изд. – Москва : Химия, 2004. – 208 с. – ISBN 5-98109-001-4.
67. ГОСТ 16336-77. Композиции полиэтилена для кабельной промышленности. Технические условия : межгосударственный стандарт : издание официальное : взамен ГОСТ 16336-70 : дата введения 1979-01-01 / ИПК Издательство стандартов. – Москва : Стандартинформ. – 23 с.
68. Назаров, В. Г. Сопоставление влияния некоторых методов модификации на характеристики сверхвысокомолекулярного полиэтилена и композитов на его основе / В. Г. Назаров, В. П. Столяров, Ф. А. Доронин // Высокомолекулярные соединения. – 2019. – Т. 61. – № 3. – С. 254-263.
69. Дьякова, А. К. Влияние химического модифицирования на структурно-энергетические характеристики поверхности пленок полиэтилена и поливинилхлорида / А. К. Дьякова, С. А. Трифонов, Е. А. Соснов // Журнал прикладной химии. – 2009. – Т. 82. – № 4. – С. 628-634.

70. Белокурова, А. П. Химия и технология получения полиолефинов : учебное пособие / А. П. Белокурова, Т. А. Агеева ; Под редакцией О. И. Койфмана. – Иваново : Ивановский государственный химико-технологический университет, 2011. – 126 с.
71. Основы химии и технологии производства полиэтилентерефталата : учебное пособие / У. Р. Урманцев, И. Б. Грудников, Б. В. Табаев [и др.]. – Санкт-Петербург : Недра, 2016. – 156 с. – ISBN 978-5-905153-79-2.
72. Процессы и оборудование производства волокнистых и пленочных материалов : учебное пособие / И. Н. Жмыхов, Л. С. Гальбрайх, А. В. Акулич [и др.]. – Минск : Высшая школа, 2013. – 587 с. – ISBN 978-985-06-2310-2.
73. Juraev, A. Studying the curing conditions of unsaturated polyesters from secondary polyethylene terephthalate alcoholysis products / A. Juraev, F. Magrupov, M. Alimukhamedov // Open Journal of Polymer Chemistry. – 2020. – V. 10. – P. 77-86.
74. Керницкий, В. И. Краткие основы производства и переработки полиэтилентерефталата (ПЭТ) / В. И. Керницкий, А. К. Микитаев. – Москва: Издательство РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2012. – 208 с. – ISBN 978-5-7237-0991-1.
75. Belana, J. Storage time effect on free charge relaxation of amorphous poly(ethylene terephthalate) / J. Belana, M. Mudarra, P. Colomer // Journal of materials science. – 1995. – V. 30. – P. 5241-5245.
76. Херл, Д. В. С. Структура волокон / Д. В. С. Херл ; Под редакцией Д. В. С. Херла, Р. Х. Петерса. – Москва : Химия, 1969. – 400 с.
77. Гужова, А. А. Влияние параметров электретиrowания на поверхностные и электретные свойства полиэтилентерефталата / А. А. Гужова, Д. Э. Темнов, М. Ф. Галиханов // Известия Российского государственного педагогического университета им. А. И. Герцена. – 2013. – №157. – С. 55-60.
78. Кожевникова Н. О. Природа электретного состояния в пленках и волокнитах на основе полипропилена и полиэтилентерефталата : специальность 01.04.07 «Физика конденсированного состояния» диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук / Кожевникова Ника Олеговна

- ; Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена. – Санкт-Петербург, 2007 – 134 с.
79. Патент № 2478665 Российская Федерация МПК C08J 3/12 (2006.01), C08J 3/16 (2006.01), C08F 6/00 (2006.01), C08F 6/24 (2006.01), C08F 14/24 (2006.01), F26B 5/06 (2006.01). Способ получения фторполимерных порошковых материалов : № 2010101934/05 : заявл. 15.07.2008 : опубл. 10.04.2013 / Мелвилл Э. Д., Харви Л. У., Гинс Д., Коутс М., Райт Д. К. – 11 с.
 80. Патент № 2469133 Российская Федерация, МПК D03D 15/00 (2006.01). Изделия из ткани из ПТФЭ и способ их изготовления : № 2011129818/12 : заявл. 18.12.2009 : опубл. : 10.12.2012 / Клаф Н. – 38 с.
 81. Ушканов, А. А. Разработка фторопластовых композитов, армированных волокнами на основе базальта / А. А. Ушканов, С. А. Слепцова, С. В. Горохова // Ползуновский вестник. – 2021. – № 4. – С. 110-114.
 82. Патент № 2390367 Российская Федерация, МПК B01D 39/16 (2006.01), B01D 46/12 (2006.01). Фильтр воздухозаборника турбины : № 2007128112/15 : заявл. 16.12.2005 : опубл. 27.05.2010 / Шварц Р. – 21 с.
 83. Патент № 2581871 Российская Федерация, МПК A61F 2/86 (2013.01). Стент, покрытый электроспряденным ПТФЭ, и способ применения : № 2013139874/05 : заявл. 27.01.2012 : опубл. 20.04.2016 / Еллер З., Холл Д. У., Келлар Р. С., Симмонс Р. Л., Рэдфорд Р. Д., Долмач Б. – 34 с.
 84. Иванов С. В. Исследование цитокинов у пациентов с послеоперационными вентральными грыжами при эндопротезировании политетрафторэтиленом и поливинилиденфторидом / С. В. Иванов, И. С. Иванов, Т. П. Катунина // Новости хирургии. – 2011. – Т. 19. – № 4. – С. 42-47.
 85. Охлопкова А. А. Разработка и исследование полимерных композиционных материалов на основе активации политетрафторэтилена и углеродных наполнителей / А. А. Охлопкова, Т. С. Стручкова, А. Г. Алексеев // Вестник Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова. – 2015. – № 4 (48). – С. 51-63.

86. Могнонов Д. М. Повышение адгезионных свойств поверхности пленок политетрафторэтилена в тлеющем разряде // Д. М. Могнонов, О. Ж. Аюрова, А. Н. Хаглеев // Вестник ВСГУТУ. – 2017. – № 4 (67). – С. 19-23.
87. Патент № 2452745 Российская Федерация, МПК C08L 27/18 (2006.01), C08L 27/20 (2006.01), C08J 5/16 (2006.01) Антифрикционная композиция : № 2010142169/05 : заявл. 14.10.2010 : опубл. 10.06.2012 / Сергиенко В. П., Биран В. В., Злотников И. И., Сенатрев А. Н., Ахметов Т. А. – 7 с.
88. Авторское свидетельство № 1616937 Союз Советских Социалистических Республик, МПК C 09 D 7/14, 5/08, 127/08. Способ получения композиции для антикоррозионного покрытия : № 4631707/23-05 : заявл. 30.11.1988 : опубл. 30.12.1990 / Романов А. А., Тризно В. Л., Чириков В. В., Ненахов С. А., Харина М. Г., Кафеева И. А., Свистунов Н. Н., Кулагин В. Н. – 4 с.
89. Патент № 2342807, МПК H05B 3/56 (2006.01), H01B 3/00 (2006.01). Электрический нагревательный кабель с многослойной изолирующей структурой (варианты) : № 2004130929/09 : заявл. 22.10.2004 : опубл. 27.12.2008 / Швамборн К., Длугас В. – 11 с.
90. Тютнев, А. П. Квалификация электротехнических материалов, проводов и кабелей для применения на внешней поверхности космических аппаратов по критерию радиационной стойкости / А. П. Тютнев, И. В. Кочетов, В. Т. Семёнов и др. // Вопросы электромеханики. Труды ВНИИЭМ. – 2012. – Т. 126. – № 1. – С. 29-36.
91. Хозин, В. Г. О возможности применения низкомолекулярного полиэтилена в качестве антикоррозионного покрытия / В. Г. Хозин, А. В. Мурафа, Р. А. Искандеров // Коррозия: материалы, защита. – 2005. – № 3. – С. 38-40.
92. Хоров, О. Г. Применение сверхвысокомолекулярного полиэтилена высокой плотности в отохирургии / О. Г. Хоров, В. А. Струк, В. А. Новоселецкий // Оториноларингология. Восточная Европа. – 2011. – № 4 (5). – С. 23-29.
93. Музафарова, Г. Ш. Модификация нерассасывающихся шовных материалов на основе полипропилена для применения в медицине / Г. Ш. Музафарова, Э. М.

- Саматова, Р. Г. Ибрагимов // Наука, образование, общество: тенденции и перспективы. – 2014. – С. 72-73.
94. Сорокина, С. С. Разработка технологии изготовления огнезащитного костюма с применением вспененного полиэтилена высокого давления / С. С. Сорокина, Р. Н. Гимадитдинов, Л. Н. Абуталипова // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – № 9. – С. 882-883.
95. Каменский, М. К. О применении силанольносшиваемого полиэтилена для изоляции силовых кабелей среднего напряжения // М. К. Каменский, Ю. В. Образцов, В. Л. Овсиенко и др. // Кабели и провода. – 2013. – № 2 (339). – С. 14-19.
96. Крючков, Е. Н. Гидрофобная защита строительных материалов и изделий с применением атактического полипропилена / Е. Н. Крючков, Н. Н. Дебелова, Е. Н. Завьялова // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2011. – № 1 (30). – С. 151-155.
97. Руденко А. А. Технологии производства волокнистых материалов из полипропилена и перспективы их применения в качестве нефтесорбентов / А. А. Руденко, В. П. Дорожкин, Д. В. Ярыгин и др. / Молодой ученый. – 2017. – № 2-1 (136). – С. 32-37.
98. Полиэтилен низкого давления: научно-технические основы промышленного синтеза / З. В. Архипова, В. А. Григорьев, Е. В. Веселовская [и др.]. – Ленинград : Химия, 1980. – 240 с.
99. Гарифуллина, А. Р. Полипропилен. Его свойства и сфера применения / А. Р. Гарифуллина, Р. Р. Гарипов, Е. М. Репина // Аллея науки. – 2020. – Т. 2. – № 12 (51). – С. 145-148.
100. Шавырин, В. А. Экологическая безопасность тары и упаковки / В. А. Шавырин, О. И. Квасенков // Пищевая промышленность. – 2009. – № 6. – С. 10-11.
101. Микитаев, А. К. Состояние и перспективы производства полиэтилентерефталата // А. К. Микитаев, Ю. Е. Дорошенко, И. А. Аид Алаа // Химическая промышленность сегодня. – 2006. – № 12. – С. 36-45.

102. Брукс, Д. Производство упаковки из ПЭТ / Д. Брукс, Дж. Джайлз ; Под редакцией О. Ю. Сабсая. – Москва : Профессия, 2010. – 367 с. – ISBN 5-93913-110-7.
103. Бодьян, Л. А. Исследование композиционных материалов на основе вторичного полимерного сырья / Л. А. Бодьян, И. А. Варламова, Х. Я. Гирева // Современные наукоемкие технологии. – 2015. – № 2. – С. 15-18.
104. Лапиков, В. А. Химическая сборка фосфор-, ванадий(хром)-оксидных синергических структур на поверхности полимеров и их влияние на термоокислительные свойства композиций : специальность 02.00.21 «Химия твердого тела» : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Лапиков Виктор Анатольевич ; Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет). – Санкт-Петербург, 2002. – 153 с.
105. Ефимов, Н. Ю. Химическая сборка и функциональные свойства фосфор-, кремний-, титансодержащих структур на поверхности компонентов полимерных материалов : специальность 02.00.21 «Химия твердого тела» : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Ефимов Никита Юрьевич ; Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет). – Санкт-Петербург, 2015. – 158 с.
106. Макаревич, Н. А. Теоретические основы адсорбции : учебное пособие / Н.А. Макаревич, Н.И. Богданович ; Северный (Арктический) федеральный университет им. М. В. Ломоносова. – Архангельск : САФУ, 2015. – 362 с.
107. Карнаухова, А. П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов / А. П. Карнаухова. – Новосибирск: Наука. Сибирское предприятие РАН, 1999. – 470 с. – ISBN 5-02-031529-X.
108. Папков, С. П. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой / С. П. Папков, Э. З. Файнберг. – Москва : Химия, 1976. – 232 с.
109. Сажин, Б. И. Электропроводность полимеров / Б. И. Сажин. – Ленинград : Химия, 1964. – 116 с.

110. Кулагина, Т. П. Определение надмолекулярной структуры политетрафторэтилена методом ЯМР-релаксации / Т. П. Кулагина, О. М. Вяселев, Д. В. Пугачев и др. // Доклады Академии наук. – 2012. – Т. 443. – № 4. – С. 452-456.
111. Смелов, А. В. Механические свойства и трибологические возможности модифицированного политетрафторэтилена / А. В. Смелов // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 6. – С. 73-80.
112. Конструкционные свойства пластмасс (физико-химические основы применения) / Под редакцией Э. Бэра. – Москва : Химия, 1967. – 463 с.
113. Иванюков, Д. В. Полипропилен / Д. В. Иванюков, М. Л. Фридман. – Москва : Химия, 1974 – 268 с.
114. Основы технологии переработки пластмасс / С. В. Власов, Л. Б. Кандырин, В. Н. Кулезнев [и др.] ; Под редакцией В. Н. Кулезнева, В. К. Гусевой. – 2-е изд., испр. и доп. – Москва : Химия, 2004. – 600 с. – ISBN 5-7245-1236-х.
115. Табаев, Б. В. Особенности кристаллизации аморфного полиэтилентерефталата в твердой фазе в условиях механических деформаций / Б. В. Табаев, Р. Н. Хлесткин, Е. И. Масленников // Башкирский химический журнал. – 2010. – Т. 17. – №4. – С. 29-31.
116. Моисеев, Ю. В. Химическая стойкость полимеров в агрессивных средах / Ю. В. Моисеев, Г. Е. Заиков. – Москва: Химия, 1979. – 288 с.
117. ALD Russia – 2021. 3rd International Workshop “Atomic Layer Deposition Russia 2021” 27-30 September 2021 : book of abstracts / Saint-Petersburg State Institute of Technology. – Saint-Petersburg, 2021. – 100 p.
118. Бабаян, А. Л. Поверхностная энергия полимеров (эластомерных композиций): сравнительный анализ значений поверхностной энергии с параметрами дефектности полимеров / А. Л. Бабаян // Политематический научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. – 2017. – № 131. – С. 300-309.
119. Балашова, Е. В. Влияние предыстории на поверхностные свойства полимеров в различных фазовых состояниях / Е. В. Балашова, В. Ю. Степаненко, А. Е Чалых

- // Сборник статей IX Всероссийской конференции "Структура и динамика молекулярных систем". – 2002. – С. 51-55.
120. Назаров, В. Г. Влияние поверхностного фторирования на характеристики полимерных материалов / В. Г. Назаров, В. П. Столяров, С. М. Новикова [и др.] // Известия высших учебных заведений. Проблемы полиграфии и издательского дела. – 2011. – №2. – С.118-127.
121. Богданова, С. А. Некоторые поверхностные свойства чередующихся сополимеров этилена с монооксидом углерода / С. А. Богданова, О. Р. Шашкина, Г. П. Белов [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2004. – Т.46. – С. 1-7.
122. Гороховатский, Ю. А. О природе электретного состояния в композитных пленках ПЭВД с нанодисперсными наполнителями SiO₂ / Ю. А. Гороховатский, Б. А. Тазенков, Л. Б. Анискина [и др.] // Известия Российского государственного педагогического университета им. А. И. Герцена. – 2009. – №95. – С. 63–67.
123. Гороховатский, Ю. А. Улучшение качества активной упаковки на основе полиэтилена высокого давления с бинарным наполнителем / Ю. А. Гороховатский, В. В. Бурда, Е. А. Карулина [и др.] // Научное мнение. – 2013. – №10. – С. 353-357.
124. Галиханов, М. Ф. Электреты на основе композиции полиэтилена высокого давления с техническим углеродом / М. Ф. Галиханов, Д. А. Еремеев, Р. Я. Дебердеев // Пластические массы. – 2002. – № 10. – С. 26–28.
125. Гороховатский, Ю. А. Влияние дисперсного наполнителя диоксида титана (рутил) на электретные свойства пленок полиэтилена высокого давления / Ю. А. Гороховатский, И. А. Загидуллина, О. В. Чистякова [и др.] // Известия российского государственного педагогического университета им. А. И. Герцена. – 2013. – №154. – С. 76-80.
126. Каримов, И. А. Изучение композиций полипропилена с наполнителями и короноэлектретов на их основе / И. А. Каримов, М. Ф. Галиханов // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16. – № 24. – С. 67-70.

127. Пинчук, Л. С. Поляризационная модель упрочнения термопластов, содержащих ультрадисперсные неорганические наполнители / Л. С. Пинчук, С. В. Зотов, В. А. Гольдаде [и др.] // Журнал технической физики. – 2000. – Т. 70. – Вып. 2. – С. 38.
128. Магеррамов, А. М. Особенности зарядового состояния композитов полипропилен – оксиды металлов / А. М. Магеррамов, М. А. Нуриев, Ф. И. Ахмедов [и др.] // Физика и химия обработки материалов. – 2013. – №1. – С. 57-60.
129. Goldade, V. A. Electro – physical properties of polymer fibrous materials / V. A. Goldade, A. G. Kravtsov, L. S. Pinchuk et al. // Proc. of Inter. Conf. on Advances in Processing, Testing and Application of Dielectric Materials. – 2001. – P. 76-79.
130. Кравцов, А. Г. Взаимосвязь электретных и магнитных свойств в полимерных композитных волокнистых материалах / А. Г. Кравцов, В. А. Гольдаде // Материалы Международной научно-технической конференции «Полиматериалы-2001». – 2001. – С. 197-200.
131. Темнов, Д. Э. Электретные свойства пространственно-сетчатых полимеров на основе эпоксидных смол с минеральным наполнителем / Д. Э. Темнов, Е. Е. Фомичева, Д. А. Скворцов [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – №18. – С. 13-15.
132. Рычков, А. А. Электретный эффект в структурах полимер-металл : монография / А. А. Рычков, В. Г. Бойцов. – Санкт-Петербург : Издательство РГПУ им. А. И. Герцена, 2000. – 250 с.
133. Chudleigh, P. W. Charge Transport Through a Polymer Foil / P. W. Chudleigh // Journal of Applied Physics. – 1977. – V. 44. – № 11. – P. 4591–4596.
134. Kiess, H. Electric conduction in amorphous polymers / H. Kiess, W. Rehwald // Colloid and Polymer Science. – 1980. – № 258. – P. 241–251.
135. Gross, B. Hole transit in Teflon films / B. Gross, G. M. Sessler, H. Seggern et al. // Applied Physics Letters. – 1979. – V. 34. – № 9. – P. 555–557.
136. Рычков, А. А. Модифицирование поверхности фторполимеров в технологиях получения термостабильных электретов / А. А. Рычков, Д. А. Рычков, В. Ф.

- Дергачев // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. – 2003. – Т. 3. – № 1. – С. 44–48.
137. Рычков, А. А. Природа центров захвата электретного заряда полимеров с элементсодержащими наноструктурами на поверхности / А. А. Рычков, С. А. Трифонов, А. А. Малыгин [и др.] // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. – 2003. – Т. 3. – № 1. – С. 11–13.
 138. Повстугар, В. И. Строение и свойства поверхности полимерных материалов / В. И. Повстугар, В. И. Кодолов, С. С. Михайлова. – Москва : Химия, 1988. – 192 с.
 139. Гольдаде, В. А. Электретное состояние в полимерных волокнистых материалах, модифицированных фосфорсодержащими наноструктурами / В. А. Гольдаде, С. В. Зотов, А. Г. Кравцов [и др.] // Материалы. Технологии. Инструменты. – 2009. – Т. 14. – № 2. – С. 43–50.
 140. Открытые инновации в области полимерных пленок от Санкт-Петербургского Центра полимерных пленок (Клэкнер Пентапласт) и Санкт-Петербургского Государственного Технологического института (Технического университета) / Под редакцией К. Колерта, Е. В. Белухичева. – Санкт-Петербург : Издательство СПбГТИ (ТУ), 2016. – 173 с.
 141. Назаров, В. Г. Диэлектрические свойства поверхностно сульфированного полиэтилена / В. Г. Назаров, В. П. Григорьев, Е. М. Минина // Пластические массы. – 1993. – № 5. – С. 30–31.
 142. Харитонов, А. П. Прямое фторирование полимерных изделий – от фундаментальных исследований к практическому использованию / А. П. Харитонов, Б. А. Логинов // Российский химический журнал. – 2008. – Т. LII. – № 3. – С. 106–111.
 143. Каркозова, Г. Ф. Фосфонирование и поверхностное окрашивание полиолефинов / Г. Ф. Каркозова // Химия высоких энергий. – 1970. – № 5. – С. 33–36.
 144. Соборовский, Л. З. Образование фосфор-углеродной связи в сопряженной реакции углеводородов, треххлористого фосфора и кислорода / Л. З. Соборовский, Ю. М. Зиновьев, М. А. Энглин // Доклады академии наук СССР. – 1949. – Т. LXVII. – № 2. – С. 293–295.

145. Кольцов, С. И. Получение и исследование продуктов взаимодействия четыреххлористого титана с силикагелем / С. И. Кольцов // Журнал прикладной химии. – 1969. – Т. 42. – № 5. – С. 1023-1028.
146. Алесковский, В. Б. Химия твёрдых веществ: учебное пособие для ВУЗов / В. Б. Алесковский. – Москва : Высшая школа, 1978. – 256 с.
147. Малыгин, А. А. Химическая сборка поверхности твёрдых тел методом молекулярного наслаивания / А. А. Малыгин // Соросовский образовательный журнал. – 1998. – № 7. – С. 58-64.
148. Малыгин, А. А. Структурно-размерные эффекты и их применение в системах «ядро-нанооболочка», синтезированных методом молекулярного наслаивания / А. А. Малыгин, А. А. Малков, Е. А. Соснов // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2017. – № 11. – С. 1939-1962.
149. Малыгин, А. А. Химия поверхности и нанотехнология высокоорганизованных веществ : сборник научных трудов / А. А. Малыгин. – Санкт-Петербург : Издательство СПбГТИ (ТУ), 2007. – 320 с.
150. Трифонов, С. А. Термостабильность полимерных композиций с модифицированным оксидом алюминия / С. А. Трифонов, А. А. Малыгин, А. К. Дьякова [и др.] // Российский химический журнал. – 2008. – Т. 52. – №1. – С. 42-48.
151. Гусаров, В. В. Особенности твердофазной реакции образования муллита в наноразмерной пленочной композиции / В. В. Гусаров, Ж. Н. Ишутина, А. А. Малков [и др.] // Доклады Российской академии наук. – 1997. – Т. 357. – №2. – С. 203 – 205.
152. Трифонов, С. А. Структура поверхности и термоокислительная деструкция продуктов взаимодействия полиэтилена с парами PCl_3 и VOCl_3 / С. А. Трифонов, Е. А. Соснов, А. А. Малыгин // Журнал прикладной химии. – 2004. – Т. 77. – № 11. – С.1872-1876.
153. Трифонов, С. А. Реакционная способность фенолформальдегидных микросфер при взаимодействии с парами PCl_3 , VOCl_3 , CrO_2Cl_2 / С. А. Трифонов, В. А.

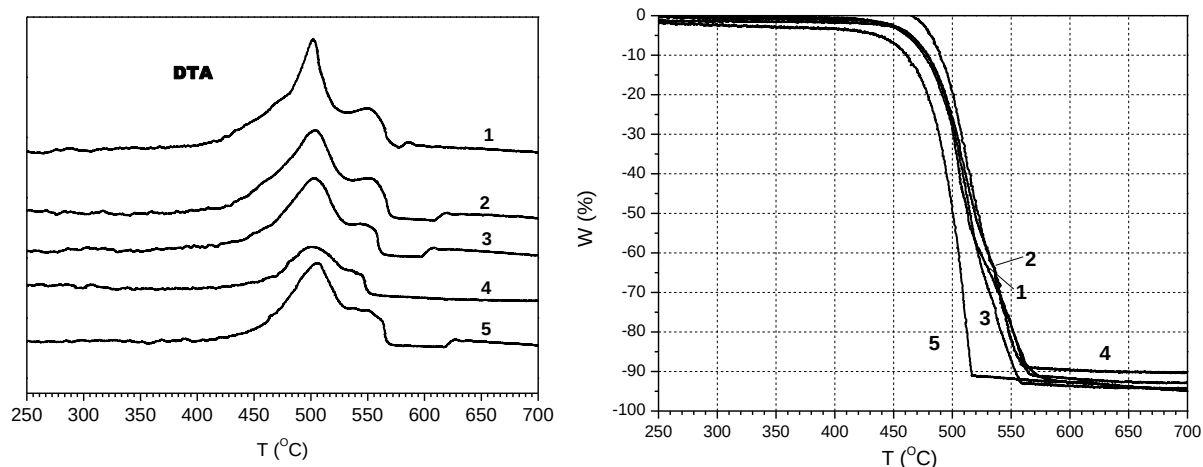
- Лапиков, А. А. Малыгин // Журнал прикладной химии. – 2002. – Т. 75. – Вып. 6. – С. 986 – 990.
154. Трифонов, С. А. Химические превращения и термоокислительная устойчивость полиэтилена с фосфор- и ванадийоксидными наноструктурами на поверхности / С. А. Трифонов, Е. А. Соснов, А. А. Малыгин // Известия Российского государственного педагогического университета им. А. И. Герцена. – 2005. – Т. 5. – №13. – С. 219-232.
155. Дьякова, А. К. Влияние химического модифицирования пленок ПВХ на морфологию и энергетические характеристики их поверхности / А. К. Дьякова, С. А. Трифонов, Е. А. Соснов [и др.] // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. – 2008. – Т. 8. – №4. – С. 26-29.
156. D'yakova, A. K. Effect of chemical modification on structural and energy characteristics of the surface of polyethylene and polyvinyl chloride films / A. K. D'yakova, S. A. Trifonov, E. A. Sosnov et al. // Russian journal of applied chemistry. – 2009. – V. 82. – №4. – P. 622-629.
157. Рычков, А. А. Электретные материалы на основе неполярных полимеров с поверхностными фосфорсодержащими наноструктурами / А. А. Рычков, Ю. А. Гороховатский, Д. А. Рычков // Перспективные материалы. – 2006. – №2. – С. 19-25.
158. Рычков, А. А. Влияние химического модифицирования поверхности полиэтилена высокого давления на его электретные свойства / А. А. Рычков, С. А. Трифонов, А. Е. Кузнецов [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2007. – Т. 80. – Вып. 3. – С. 463-467.
159. Рычков, А. А. Полимерные электретные материалы с наноразмерными модифицирующими добавками на поверхности / А. А. Рычков, В. А. Иванов, А. Е. Кузнецов // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. – 2013. – №1. – С. 107-110.
160. Рычков, А. А. Диэлектрические и электретные свойства полиэтилена, модифицированного трихлоридом фосфора / А. А. Рычков, Р. А. Кастро, А. Е.

- Кузнецов [и др.] // Известия Российского государственного педагогического университета им. А. И. Герцена. – 2010. – №122. – С. 7-14.
161. Рычков, А. А. Энергетический спектр ловушек в полимерах с элементооксидными наноструктурами на поверхности / А. А. Рычков, А. Е. Кузнецов, В. А. Иванов // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. – 2015. Т. 15. – № 2. – С. 96-99.
 162. Патент 2648360 Российская Федерация, МПК H01G 7/02, B82B 3/00. Электретный материал на основе полиэтилена и способ его изготовления : № 2017115606 : заявл. 03.05.2017 : опубл. 26.03.2018. / Кочеткова А. С., Соснов Е. А., Ефимов Н. Ю., Малыгин А. А., Рычков А. А., Кузнецов А. Е. – 11 с.
 163. Rychkov, D. A. Stabilization of positive charge on polytetrafluoroethylene electret films treated with titanium-tetrachloride vapor / D. A. Rychkov, R. Gerhard // Applied Physics Letters. – 2011. – V. 98. – № 12. – P. 88-91.
 164. Сумм, Б. Д. Физико-химические основы смачивания / Б. Д. Сумм. – Москва : Химия, 1976. – 232 с.
 165. «Виртуальный эксперимент 2.5» Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2016612794 от 10.03.2016.
 166. Simmons, J. G. Theory of Isothermal Currents and the Direct Determination of Trap Parameters in Semiconductors and Insulators Containing Arbitrary Trap Distributions / J. G. Simmons, M. C. Tam // Physical Review B. – 1973. – V. 7. – I. 8 – P. 3706-3713.
 167. Рычков, А. А. Влияние химического модифицирования поверхности политетрафторэтилена на его электретные свойства / А. А. Рычков, А. А. Малыгин, С. А. Трифонов [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2004. – Т. 77. – №. 2. – С. 280–284.
 168. Гороховатский, Ю. А. Термоактивационная и инфракрасная спектроскопии пленок и волокон полипропилена / Ю. А. Гороховатский, Д. Э. Темнов, О. В. Чистякова [и др.] // Известия Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена. – 2005. – Т. 5. – № 13. – С. 91-104.
 169. Новожилова, Е. А. Электретные материалы на основе фторполимеров, модифицированных ванадий- и фосфорсодержащими структурами / Е. А.

- Новожилова, А. А. Малыгин, А. А. Рычков [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2021. – Т. 94. – № 6. – С.767-777.
170. Радюк (Новожилова), Е. А. Синтез элементоксидных структур на поверхности полимерных пленок методом молекулярного наслаивания и их электретыные характеристики / Е. А. Радюк, Е. А. Соснов, А. А. Малыгин [и др.] // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения – 2018. – Т. 18. – №1. – С. 24-27.
171. 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.
172. Новиков, Г. К. Электрически активные центры захвата носителей заряда в неполярных и полярных полимерных диэлектриках / Г. К. Новиков, В. В. Федчишин // Электричество. – 2016. – № 11. – С. 51-54.
173. Электрические свойства полимеров / Под редакцией Б. И. Сажина. – 2-е изд., перераб. – Ленинград : Химия, 1977. – 192 с.
174. Кочеткова, А. С. Атомно-силовая микроскопия композитных полимерных и силикатных материалов, синтезированных методом молекулярного наслаивания : специальность 02.00.21 «Химия твердого тела», 05.16.08 «Нанотехнологии и наноматериалы» : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Кочеткова Анна Сергеевна ; Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет). – Санкт-Петербург, 2019. – 152 с.
175. 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.
176. Евдокимов, А. В. Синтез многокомпонентных элементоксидных монослоев на поверхности кремнезема, особенности их строения и межфункциональных взаимодействий : специальность 02.00.04 «Химия твердого тела» : диссертация

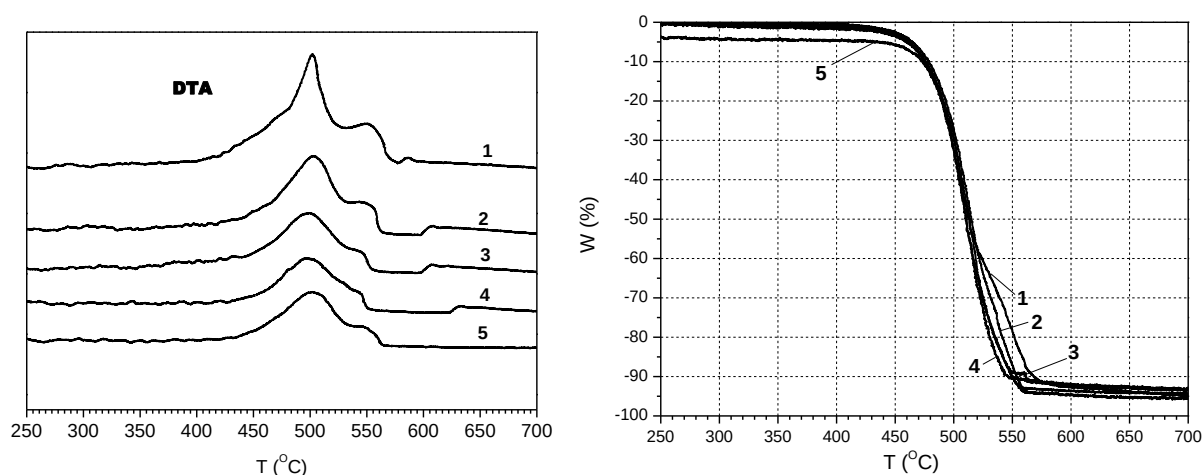
- на соискание ученой степени кандидата химических наук / Евдокимов Андрей Витальевич ; Ленинградский технологический институт. – Ленинград, 1985. – 193 с.
177. Ольхов, Ю. А. Зависимость молекулярно-топологического строения политетрафторэтилена от технологических аспектов промышленного синтеза. Часть 1. Термомеханическая спектроскопия – новая безрастворная диагностика молекулярно-топологического строения политетрафторэтилена / Ю. А. Ольхов, С. Р. Аллаяров, Г. В. Кочеткова [и др.] // Пластические массы. – 2010. – №7 – с. 4-7.
178. Внутских, Ж. А. Термоокислительная деструкция политетрафторэтилена / Ж. А. Внутских, А. А. Федоров, Ю. С. Чекрышин [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. – 2001. – №9. – С. 621-623.
179. Кодолов, В. И. Замедлители горения полимерных материалов / В. И. Кодолов. – Москва : Химия, 1980. – 274 с.
180. Сирота, А. Г. Модификация структуры и свойств полиолефинов / А. Г. Сирота. – Ленинград : Химия, 1974 — 176 с.
181. Качан, А. А. Фотохимическое сшивание полиэтилена в присутствии треххлористого фосфора / А. А. Качан, Г. В. Чернявский, В. А. Трубович // Высокомолекулярные соединения. - 1967. – Т. IX – №5. – С. 1076-1080.
182. Акишев, Ю. С. Изменение во времени поверхностных свойств полимеров, модифицированных в плазме / Ю. С. Акишев, А. Б. Гильман, М. Е. Грушин [и др.] // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2012. – Т. 55. – Вып. 4. – С. 42-51.
183. Методика испытания фильтров и фильтрующих материалов, применяемых для очистки приточного воздуха в системах вентиляции и кондиционирования (отраслевая) / разраб. ВНИИКОНДВЕНТМАШ, утв. В. П. Ксенофонов. – Москва, 1974. – 28 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А



1 – П(ТФЭ-ГФП) исходный; 2 – П(ТФЭ-ГФП)-Ti; 3 – П(ТФЭ-ГФП)-P; 4 – П(ТФЭ-ГФП)-Ti-P ; 5 – П(ТФЭ-ГФП)-P-Ti.

Рисунок 1 – Кривые DTA и зависимость потери массы исходного и титан- и фосфорсодержащих образцов П(ТФЭ-ГФП) от температуры



1 – П(ТФЭ-ГФП) исходный; 2 – П(ТФЭ-ГФП)-P; 3 – П(ТФЭ-ГФП)-V; 4 – П(ТФЭ-ГФП)-V-P; 5 – П(ТФЭ-ГФП)-P-V.

Рисунок 2 – Кривые DTA и зависимость потери массы исходного и фосфор- и ванадийсодержащих образцов П(ТФЭ-ГФП) от температуры

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

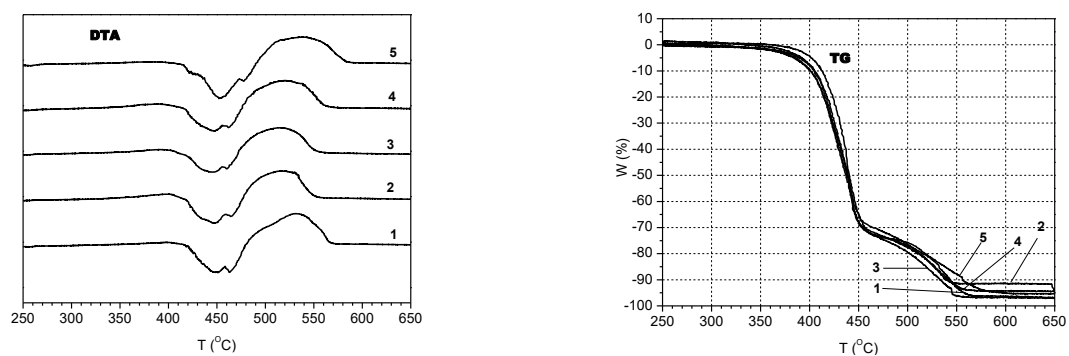


Рисунок 1 – Кривые DTA и зависимость потери массы исходного и модифицированного образцов ПЭТФ от температуры: 1 – ПЭТФ исходный; 2 – ПЭТФ-Ti; 3 – ПЭТФ-P; 4 – ПЭТФ-Ti-P; 5 – ПЭТФ-P-Ti

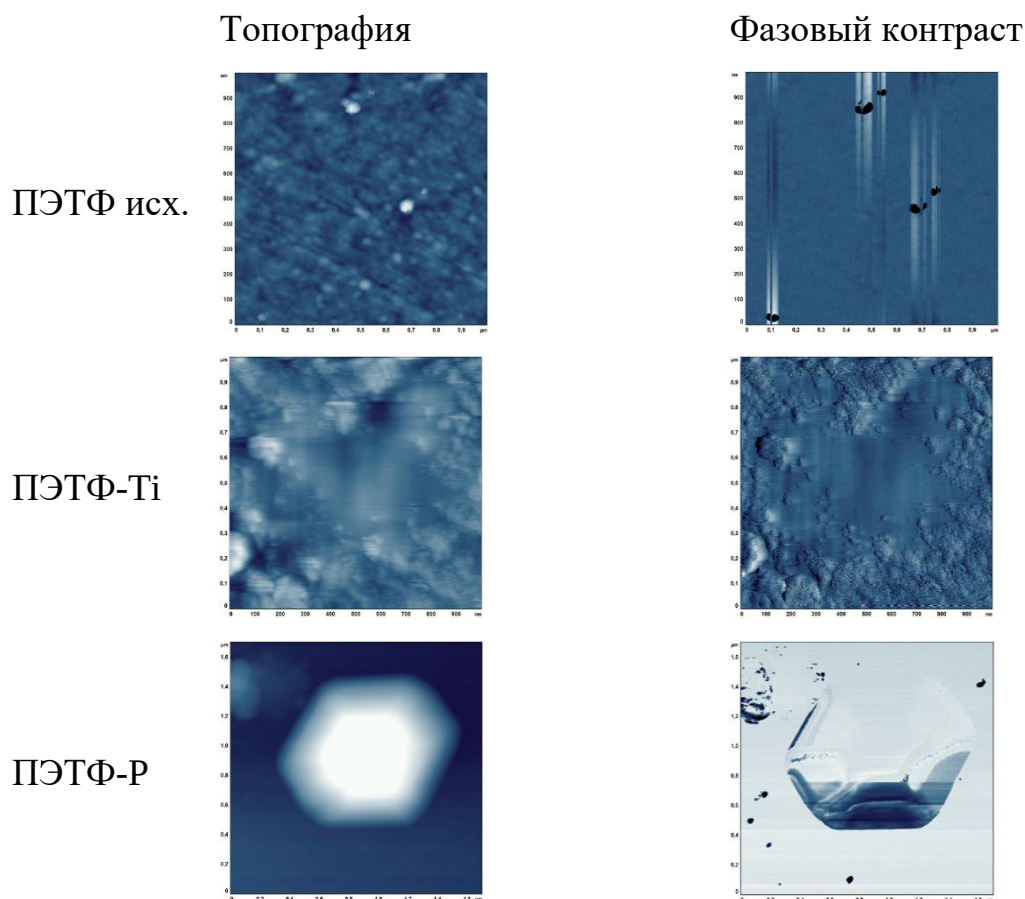


Рисунок 2 – АСМ-реконструкция поверхности полиэтилентерефталата, модифицированного монокомпонентными элементоксидными структурами

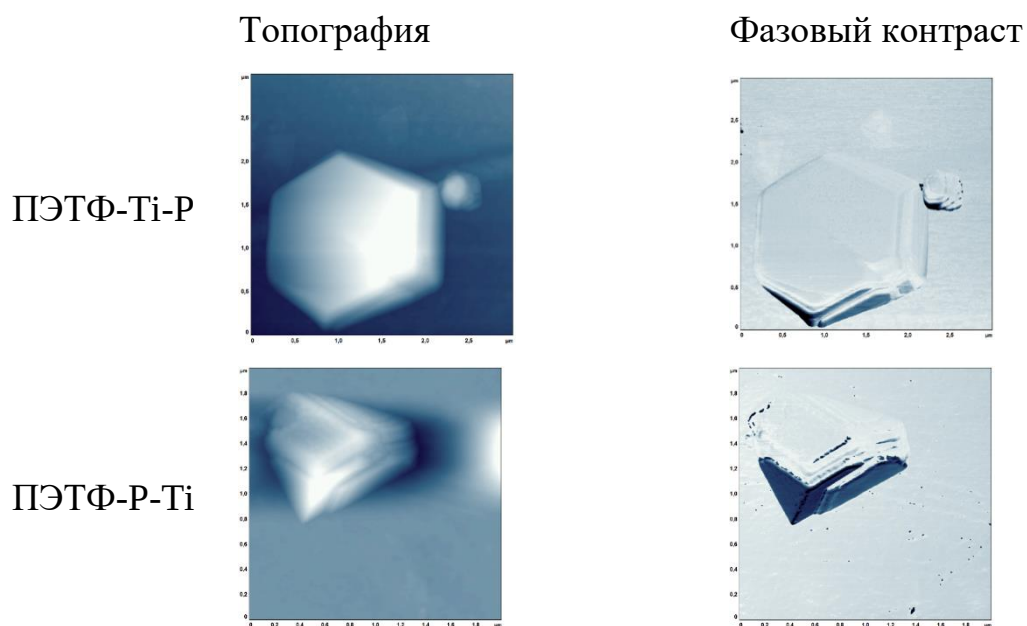


Рисунок 3 – АСМ-реконструкция поверхности полиэтилентерефталата, модифицированного двухкомпонентными элементоксидными структурами

Таблица 1 – Смачиваемость пленок ПЭТФ, модифицированных TiCl_4 и PCl_3

Образец	Относительная влажность			
	<5%		75%	
	Краевой угол смачивания, θ , град			
	Вода	Глицерин	Вода	Глицерин
ПЭТФ исх.	74,5±1,2	60,3±0,6	76,9±1,5	64,6±0,4
ПЭТФ-Ti	74,7±1,3	70,3±0,8	83,2±1,7	78,8±0,7
ПЭТФ-P	75,1±1,0	63,3±0,4	75,1±1,0	63,3±0,4
ПЭТФ-Ti-P	72,4±1,2	65,8±0,8	70,7±1,2	65,4±0,9
ПЭТФ-P-Ti	77,9±1,1	76,3±0,8	84,2±1,9	74,3±0,5

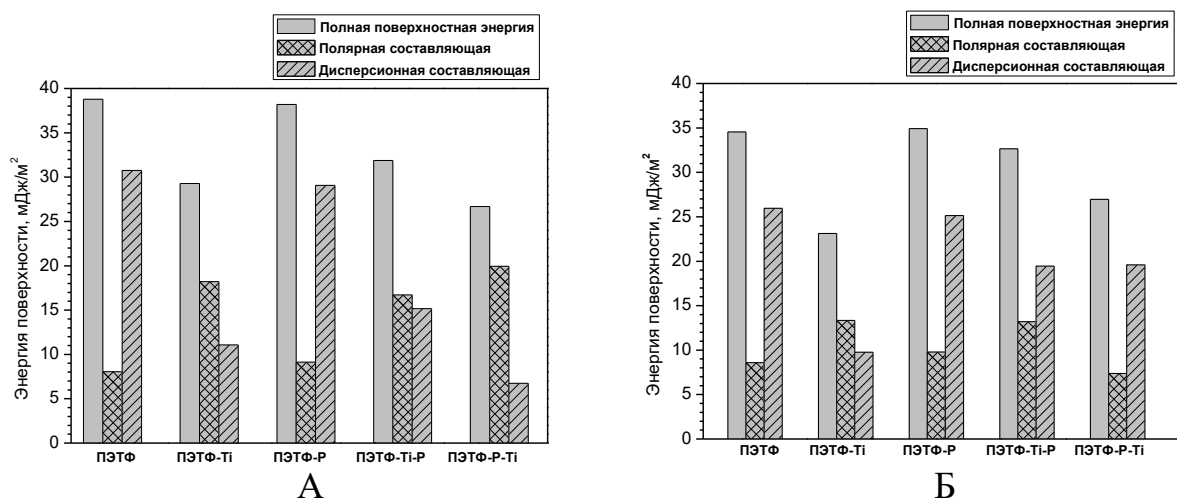


Рисунок 4 – Поверхностная энергия исходного и модифицированных образцов ПЭТФ: А – при относительной влажности <5%; Б – при относительной влажности 75%

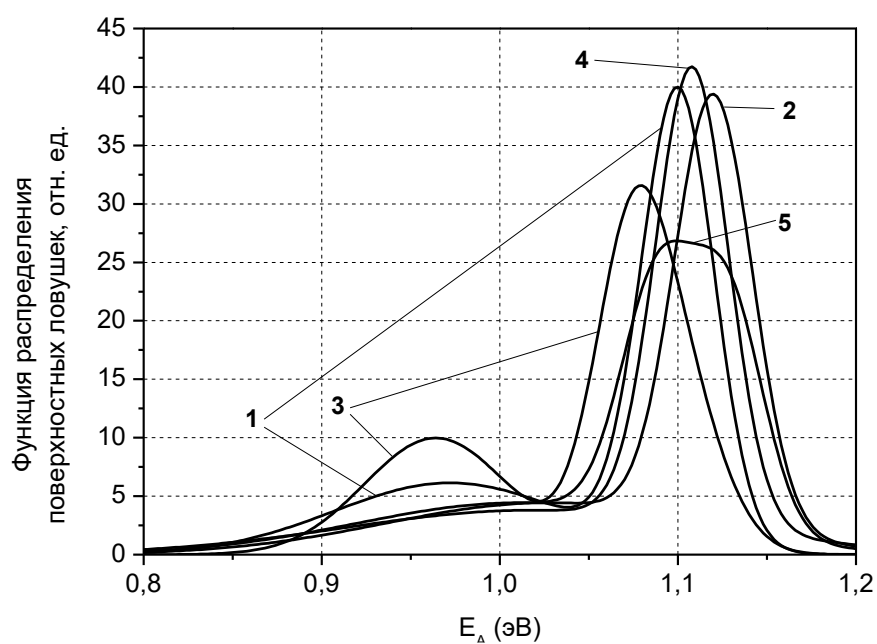


Рисунок 5 – Энергетические спектры центров захвата заряда в исходном и модифицированных образцах ПЭТФ: 1 – ПЭТФ исходный; 2 – ПЭТФ-Тi; 3 – ПЭТФ-Р; 4 – ПЭТФ-Тi-Р; 5 – ПЭТФ-Р-Тi