Журнал прикладной химии. 2021. Т. 94. Вып. 6 УДК 678.743.41:544.723.54:544.163.2

ЭЛЕКТРЕТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ФТОРПОЛИМЕРОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ВАНАДИЙ- И ФОСФОРСОДЕРЖАЩИМИ СТРУКТУРАМИ

© Е. А. Новожилова[1], А. А. Малыгин[1], А. А. Рычков[2], А. Е. Кузнецов[2]

[1] Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), 190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26
[2] Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена, 190086, г. Санкт-Петербург, Вознесенский пр., д. 39
E-mail: puhmicronecrokilldozer@gmail.com

Поступила в Редакцию 1 сентября 2020 г.
После доработки 8 апреля 2021 г.
Принята к публикации 22 апреля 2021 г.

Синтезированы органо-неорганические композиционные материалы на основе пленок политетрафторэтилена и сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом, модифицированных ванадий- и фосфорсодержащими функциональными группами. Выявлено повышение гидрофильности поверхности модифицированных фторполимерных пленок, наиболее значительное для фосфорсодержащих систем. Установлено изменение энергетических характеристик модифицированных пленок политетрафторэтилена и сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом, заключающееся в перераспределении полярной и дисперсионной составляющих свободной энергии поверхности. Образцы фторполимеров с двухкомпонентной ванадий-фосфорсодержащей системой, в которой атомы фосфора расположены на поверхности, обладают наибольшей полярной составляющей поверхностной энергии за счет гидролитической активности фосфора, усиленной наличием в двухкомпонентной системе синергиста-ванадия. Установлены изменения морфологии поверхности фторполимеров после модифицирования, выявлена связь между энергетическими характеристиками и морфологией поверхности модифицированных полимерных пленок. Показано увеличение стабильности заряда электретных материалов на основе модифицированных фторполимерных пленок. Наиболее стабильными электретами являются пленки политетрафторэтилена и сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом с монокомпонентной ванадийсодержащей системой на поверхности.

Ключевые слова: *политетрафторэтилен; сополимер тетрафторэтилена с гексафторпропиленом; химическое модифицирование; ванадий- и фосфорсодержащие структуры; энергетические характеристики поверхности; электретные свойства*
DOI: 10.31857/S0044461821060116

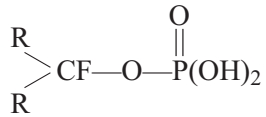
Одним из направлений использования полимерных материалов является создание на их основе электретов, которые находят применение в акустических и электромеханических преобразователях, электрофильтрах, в микросистемной технике, нелинейной оптике и молекулярной биологии [1, 2]. Самыми высокими электретными характеристиками на сегодня обладают фторполимеры. Ранее проведенные исследования показали, что модифицирование поверхности политетрафторэтилена (ПТФЭ), сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом [П(ТФЭ-ГФП)] фосфор- и (или) титансодержащими структурами позволяет увеличить стабильность их электретного заряда [3]. При этом на электретные свойства и энергетические характеристики поверхности органо-неорганических композиций влияют химическая природа модификатора, соотношение и взаимное расположение элементов в двухкомпонентных поверхностных структурах. Одним из перспективных методов, позволяющих модифицировать

поверхность полимеров и стабилизировать их электретные характеристики, является метод молекулярного наслаивания [4].

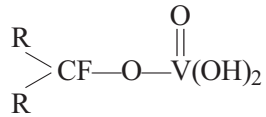
Цель работы — синтез на поверхности пленок ПТФЭ и П(ТФЭ-ГФП) моно- и двухкомпонентных ванадий- и фосфорсодержащих структур и исследование взаимосвязи структурно-химических, энергетических и морфологических характеристик модифицированной поверхности и электретных свойств полученных материалов.

Экспериментальная часть

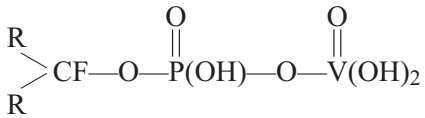
В качестве объектов исследования использовали пленки ПТФЭ марки Ф4-ЭА, толщина которых составляла 13 мкм, металлизированные с одной стороны, а также пленки П(ТФЭ-ГФП) марки Hostaflon FEP толщиной 50 мкм. На поверхности пленок были синтезированы моно- и двухкомпонентные фосфор- и ванадийсодержащие системы путем обработки их парами PCl_3 (ос.ч., АО «ЛенРеактив»), $VOCl_3$ (ос.ч., АО «ЛенРеактив») и H_2O. Пленки с двухкомпонентными системами отличались последовательностью обработки поверхности парами PCl_3 ($VOCl_3$) и H_2O, а затем $VOCl_3$ (PCl_3) и H_2O. Исследования, проведенные ранее авторами данной работы, позволяют предположить, что состав и строение привитых поверхностных наноструктур на ПТФЭ и П(ТФЭ-ГФП) можно представить следующим образом:



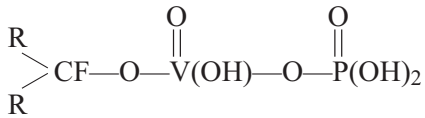
ПТФЭ-P



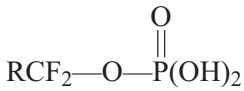
ПТФЭ-V



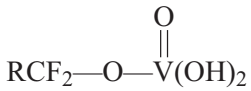
ПТФЭ-P-V



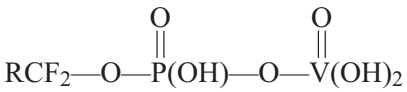
ПТФЭ-V-P



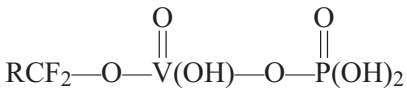
П(ТФЭ-ГФП)-P



П(ТФЭ-ГФП)-V



П(ТФЭ-ГФП)-P-V



П(ТФЭ-ГФП)-V-P

Синтез проводили в реакторе проточного типа при температуре 100°C. Пленки фторполимеров помещали в реактор, где в токе сухого воздуха (влагосодержание <100 мг·м$^{-3}$) физически сорбированная вода и прочие загрязнения удалялись с поверхности полимерных матриц. Затем в реактор в токе осушенного газа-носителя (воздуха) подавали пары PCl_3 или $VOCl_3$. После прекращения подачи реагента реактор продували осушенным газом-носителем для удаления избытка реагента и побочных продуктов реакции. Затем в реактор в потоке газа-носителя подавали пары воды. После завершения парофазного гидролиза из реактора осушенным газом-носителем удаляли избыток паров воды и побочные продукты реакции. Для синтеза двухкомпонентных систем повторяли цикл молекулярного наслаивания, используя другой реагент (PCl_3 или $VOCl_3$). О завершении процессов хемосорбции и гидролиза судили по прекращению выделения побочных продуктов реакций. После синтеза образцы полимерных пленок выдерживали в средах с относительной влажностью <5 и 75% до постоянной массы при температуре 25°C.

Энергетические характеристики поверхности исходных и модифицированных фторполимерных пленок исследовали методом измерения краевого угла смачивания двумя тестовыми жидкостями на

установке DSA14 (KRUSS). На основании полученных данных проводили расчет свободной энергии поверхности и ее дисперсионной и полярной составляющих методом Фоукса. Морфологию поверхности фторполимерных пленок исследовали с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver P47 Pro (ООО «НТ-МДТ»). Измерения проводили методом атомно-силовой микроскопии в полуконтактном режиме. Сканирование поверхности образцов проводили в двух режимах — измерения топографии и фазового контраста.

Стабильность электретных характеристик исходных и модифицированных фторполимерных пленок оценивали методом термостимулированной релаксации поверхностного потенциала, подробно описанным в [5]. Исходные и модифицированные образцы политетрафторэтилена и сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом подвергали электретированию в положительном коронном разряде в течение 30 с до начального поверхностного потенциала V_0 = +215 В (ПТФЭ) и V_0 = +1800 В [П(ТФЭ-ГФП)]. Предварительно неметаллизированные образцы П(ТФЭ-ГФП) были закреплены на алюминиевой подложке. Электретирование проводили на трехэлектродной установке, состоящей из анода, катода и управляющего сетчатого электрода между ними, который позволял контролировать значение потенциала заряжаемой поверхности. После электретирования пленки помещали на металлический предметный столик, где происходил их нагрев с постоянной скоростью 8.15 град·мин$^{-1}$. Над образцами располагался экранированный вращающимся диском с отверстиями электрод, с помощью которого регистрировали изменение поверхностного потенциала образцов в зависимости от температуры.

На основании экспериментальных зависимостей поверхностного потенциала пленок от температуры были получены энергетические спектры центров захвата заряда. Расчеты проводили с помощью программы «Виртуальный эксперимент 2.5»,* в основе которой лежит модель релаксации поверхностного заряда в электретах, разработанная в соответствии с теорией Симмонса [5]. При построении энергетических спектров ловушек использовали значения частотных факторов, найденные ранее авторами данной статьи: для исходных образцов ПТФЭ частотный фактор равен $7\cdot10^{13}$ Гц, для модифицированных — $5\cdot10^{12}$ Гц; частотные факторы исходных и модифицированных образцов П(ТФЭ-ГФП) равны $1\cdot10^{13}$ и $7.3\cdot10^{12}$ Гц соответственно.

Обсуждение результатов

Модифицирование поверхности пленок политетрафторэтилена и сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом P- и V-содержащими структурами приводит к повышению гидрофильности поверхности полимеров по сравнению с немодифицированными пленками (табл. 1). Следует отметить, что выдержка во влажной среде практически не оказывает влияния на смачиваемость поверхности образцов политетрафторэтилена с монокомпонентными фосфор- и ванадийсодержащими системами, однако для пленок с двухкомпонентными P-V и V-P-системами на поверхности наблюдается существенное повышение гидрофильности. Образец ПТФЭ-V-P после выдержки при относительной влажности 75% является наиболее гидрофильным.

Немодифицированные образцы сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом характеризуются более гидрофобными свойствами и низким значением поверхностной энергии (рис. 1) по сравнению с политетрафторэтиленом. В значительной мере это связано с тем, что поверхность пленки ПТФЭ марки Ф4-ЭА подвергалась обработке в тлеющем разряде для повышения адгезии к металлам. Кроме того, несмачиваемость пленки сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом и относительно низкая свободная энергия поверхности обусловлены наличием групп вида —CF_3 [6], отличающим П(ТФЭ-ГФП) от ПТФЭ. Модифицирование сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом ванадий- и фосфорсодержащими структурами приводит к более интенсивной гидрофилизации поверхности сополимера, чем у политетрафторэтилена. У всех модифицированных образцов П(ТФЭ-ГФП) наблюдается уменьшение краевого угла смачивания, наиболее гидрофильным является образец П(ТФЭ-ГФП)-V-P — краевой угол смачивания данной системы водой уменьшается на 13.4° и 12.8° у образцов, выдержанных в средах с относительной влажностью <5 и 75% соответственно.

Влажность среды, в которой выдерживались образцы фторполимерных пленок, оказывает значительное влияние на их поверхностную энергию.

Образцы пленок политетрафторэтилена, выдержанные в среде с относительной влажностью <5%, можно сгруппировать в следующий ряд по мере уменьшения полярной составляющей свободной энергии поверхности (рис. 2, *а*): ПТФЭ-V-P > ПТФЭ-P-V > > ПТФЭ-P > ПТФЭ-V > ПТФЭ.

* Программа для численного моделирования релаксации заряда электризованных диэлектриков («Виртуальный эксперимент 2.5»).

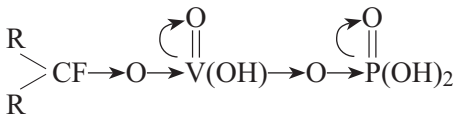
Таблица 1

Краевые углы смачивания водой и глицерином поверхности исходных и модифицированных пленок политетрафторэтилена и сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом

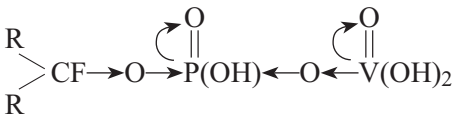
Образец	Краевой угол смачивания θ, град, при относительной влажности, %			
	<5		75	
	вода	глицерин	вода	глицерин
ПТФЭ$_{исх}$	97.7 ± 1.8	82.8 ± 1.4	91.3 ± 2.0	81.1 ± 0.8
ПТФЭ-P	87.3 ± 2.0	78.8 ± 1.2	87.5 ± 1.1	80.1 ± 0.4
ПТФЭ-V	90.7 ± 1.9	84.1 ± 0.3	91.1 ± 1.3	86.6 ± 1.0
ПТФЭ-V-P	86.4 ± 2.1	89.2 ± 0.5	82.6 ± 1.6	90.4 ± 1.1
ПТФЭ-P-V	92.0 ± 1.6	91.6 ± 1.0	85.2 ± 2.0	89.1 ± 0.4
П(ТФЭ-ГФП)$_{исх}$	112.2 ± 1.7	101.0 ± 0.4	109.3 ± 1.2	100.9 ± 0.1
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)-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

Примечание. Обозначение обрацов: политетрафторэтилен (ПТФЭ) и сополимер тетрафторэтилена с гексафторпропиленом [П(ТФЭ-ГФП)], модифицированные одиночными фосфороксидными (-P) и ванадийоксидными (-V) структурами, а также двухкомпонентными фосфор-ванадийсодержащими (-P-V) и ванадий-фосфорсодержащими (-V-P) системами.

Полярная составляющая поверхностной энергии осушенных ПТФЭ-P и ПТФЭ-V возрастает по сравнению с аналогичной величиной у немодифицированной полимерной пленки, а образцы с двухкомпонентными системами показывают еще большее возрастание полярной компоненты поверхностной энергии. Среди двухкомпонентных фосфор- и ванадийсодержащих систем полярная составляющая выше у ПТФЭ-V-P, чем у ПТФЭ-P-V. Это объясняется тем, что в обеих двухкомпонентных системах максимальный отрицательный заряд сконцентрирован на атомах фосфора. Однако в ПТФЭ-V-P происходит смещение электронной плотности от C к V, а затем к поверхностным атомам P, а в ПТФЭ-P-V электронная плотность смещается от атомов V, расположенных на поверхности, и от атома C из полимерной цепи к атому P, занимающему промежуточное положение между полимерной пленкой и поверхностными ванадийоксидными структурами.



ПТФЭ-V-P



ПТФЭ-P-V

После выдержки композиций в среде с относительной влажностью 75% (рис. 1, *б*) наблюдается возрастание полярной составляющей поверхностной энергии образцов политетрафторэтилена с ванадий- и фосфороксидными системами по сравнению с образцами, выдержанными в среде с относительной влажностью <5%. Полярная составляющая свободной энергии поверхности образцов политетрафторэтилена после выдержки в атмосфере с относительной влажностью 75% представлена от наибольшего к наименьшему значению в ряду ПТФЭ-V-P > ПТФЭ-P-V > > ПТФЭ-V > ПТФЭ-P > ПТФЭ.

Наиболее значительные изменения наблюдаются для двухкомпонентной композиции ПТФЭ-V-P — после выдержки в среде с относительной влажностью 75% атомы фосфора на поверхности такой системы 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 электроотрицательного ванадийсодержащего центра. Таким образом, на атоме фосфора после выдержки пленки ПТФЭ-V-P во влажной среде формируется больший избыточ-

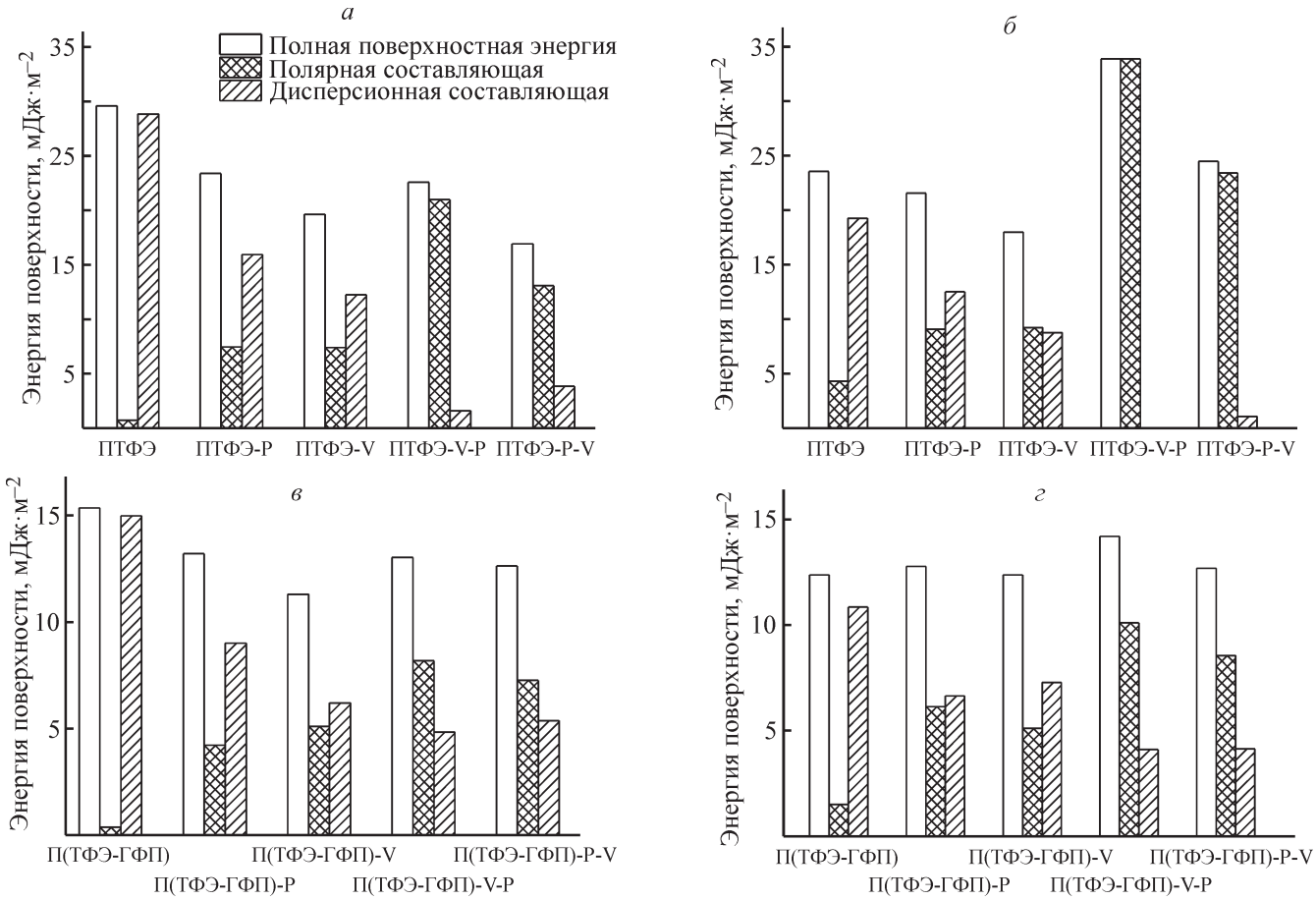


Рис. 1. Поверхностная энергия исходных, фосфор- и ванадийсодержащих образцов политетрафторэтилена и сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом, выдержанных в средах с различной влажностью.

Относительная влажность (%): *а*, *в* — <5; *б*, *г* — 75.

Обозначение образцов: политетрафторэтилен (ПТФЭ) и сополимер тетрафторэтилена с гексафторпропиленом [П(ТФЭ-ГФП)], модифицированные одиночными фосфороксидными (-Р) и ванадийоксидными (-V) структурами, а также двухкомпонентными фосфор-ванадийсодержащими (-Р-V) и ванадий-фосфорсодержащими (-V-Р) системами.

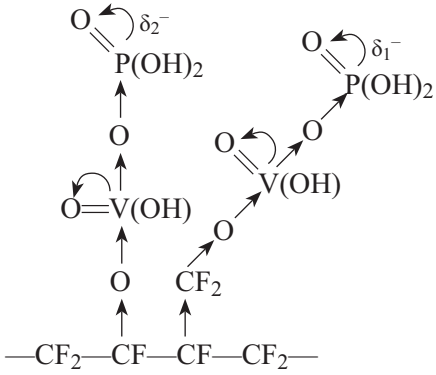
ный отрицательный заряд, чем в осушенном образце. Молекулы воды, координационно связанные с фосфорсодержащими группами, являются центрами образования водородных связей с физически сорбированной водой [7], что способствует интенсивному росту полярной составляющей поверхностной энергии ПТФЭ-V-Р.

Выдержка во влажной среде П(ТФЭ-ГФП) оказывает меньшее влияние на поверхностную энергию двухкомпонентных модифицированных пленок, чем в случае ПТФЭ, что обусловлено наличием боковых перфторметильных групп в цепи сополимера. Расчет свободной энергии поверхности, а также ее полярной и дисперсионной составляющих показывает закономерный рост полярной составляющей поверхностной энергии осушенных модифицированных образцов сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом (рис. 1, *в*): П(ТФЭ-ГФП)-V-Р > П(ТФЭ-ГФП)-Р-V > > П(ТФЭ-ГФП)-V > П(ТФЭ-ГФП)-Р > П(ТФЭ-ГФП).

Возрастание полярной составляющей поверхностной энергии пленок П(ТФЭ-ГФП), выдержанных в среде с относительной влажностью 75% (рис. 1, *г*): П(ТФЭ-ГФП)-V-Р > П(ТФЭ-ГФП)-Р-V > > П(ТФЭ-ГФП)-Р > П(ТФЭ-ГФП)-V > П(ТФЭ-ГФП).

После выдержки в среде с относительной влажностью 75% у образца П(ТФЭ-ГФП) с ванадий-фосфорсодержащей системой наблюдается рост полярной составляющей по сравнению с П(ТФЭ-ГФП)-Р, П(ТФЭ-ГФП)-V и П(ТФЭ-ГФП)-Р-V, что в целом соответствует модели перераспределения электронной плотности, описанной для ПТФЭ. Однако полярная составляющая поверхностной энергии данного образца возрастает меньше, чем у образца ПТФЭ с такой же ванадий-фосфороксидной системой. В соответ-

ствии со строением полимерной цепи П(ТФЭ-ГФП) необходимо 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 —CF_3. Атомы фосфора и ванадия в составе моно- и двухкомпонентных систем, связанных с первичными атомами углерода, которые в свою очередь связаны с двумя атомами фтора с более высокой электроотрицательностью, будут в меньшей степени влиять на смещение электронов с углерода перфторметильной группы, чем с вторичных атомов углерода основной полимерной цепи, и соответственно будут иметь меньший избыточный отрицательный заряд. В случае П(ТФЭ-ГФП)-V-P, по всей видимости, гидратированные V-P-центры, связанные с перфторметильной группой, находясь на поверхности, затрудняют доступ воды к V-P-структурам, присоединенным к основной полимерной цепи, что препятствует образованию координационных и водородных связей воды с фосфором, имеющим больший отрицательный заряд δ_2^- в составе V-P-структур, связанных с вторичным атомом углерода. Поскольку атом фосфора в V-P-группах, связанных с перфторметильной группой, концентрирует на себе меньший отрицательный заряд δ_1^-, интенсивность его взаимодействия с молекулами воды во влажной воздушной среде ниже, что и определяет более интенсивный рост полярной составляющей свободной энергии поверхности у ПТФЭ-V-P по сравнению с образцом П(ТФЭ-ГФП)-V-P, распределение электронной плотности в котором может быть представлено следующим образом:



Таким образом, энергетические свойства поверхности фторполимеров, модифицированных моно- и двухкомпонентными элементоксидными системами, определяются составом реакционноспособных центров полимерной матрицы и привитых наноструктур, а также в значительной степени зависят от взаимного расположения фосфора и ванадия в поверхностных наноструктурах, которое определяется последовательностью обработки полимера парами PCl_3 и $VOCl_3$.

Полученные данные атомно-силовой микроскопии свидетельствуют о том, что химическое модифицирование поверхности политетрафторэтилена по большей части не влияет на его морфологию, что 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. Однако для двухкомпонентных систем P-V и V-P на политетрафторэтилене характерно образование областей с латеральными размерами соответственно ~200 и ~150 нм, отличающихся по адгезионным свойствам от поверхности исходной подложки (рис. 2). Это свидетельствует о том, что эти области имеют химический состав, отличный от состава полимера. Исходя из особенностей энергетических характеристик поверхностей данных образцов, можно предположить, что данные структуры являются P-V- и V-P-содержащими центрами, вокруг которых формируется гидратная оболочка ввиду высокой гидролитической активности фосфора. Полученные данные АСМ-реконструкции поверхности политетрафторэтилена согласуются с ранее представленной моделью распределения электронной плотности между атомами привитых ванадий-фосфорсодержащих групп.

На поверхности модифицированных образцов сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом в отличие от исходного политетрафторэтилена как в моно-, так и в двухкомпонентных системах появления областей с иными адгезионными характеристиками не наблюдается. Это связано с тем, что из-за особенностей строения полимерной цепи П(ТФЭ-ГФП) ванадий-фосфорсодержащие структуры, связанные с перфторметильной группой, в которых фосфор имеет меньший отрицательный заряд, затрудняют доступ воды к таким же структурам на основной полимерной цепи, имеющим в составе фосфор с большим отрицательным зарядом и способным активно сорбировать воду.

Как показали дальнейшие исследования, энергетические свойства и морфология поверхности модифицированных фторполимерных материалов влияют и на устойчивость их электретных характеристик. Модифицирование ПТФЭ ванадий- и фосфорсодержащими структурами приводит к увеличению стабильности электретного заряда полимера (рис. 3, *а*), которую можно оценить по температурам начала уменьшения величины заряда и снижения до уровня

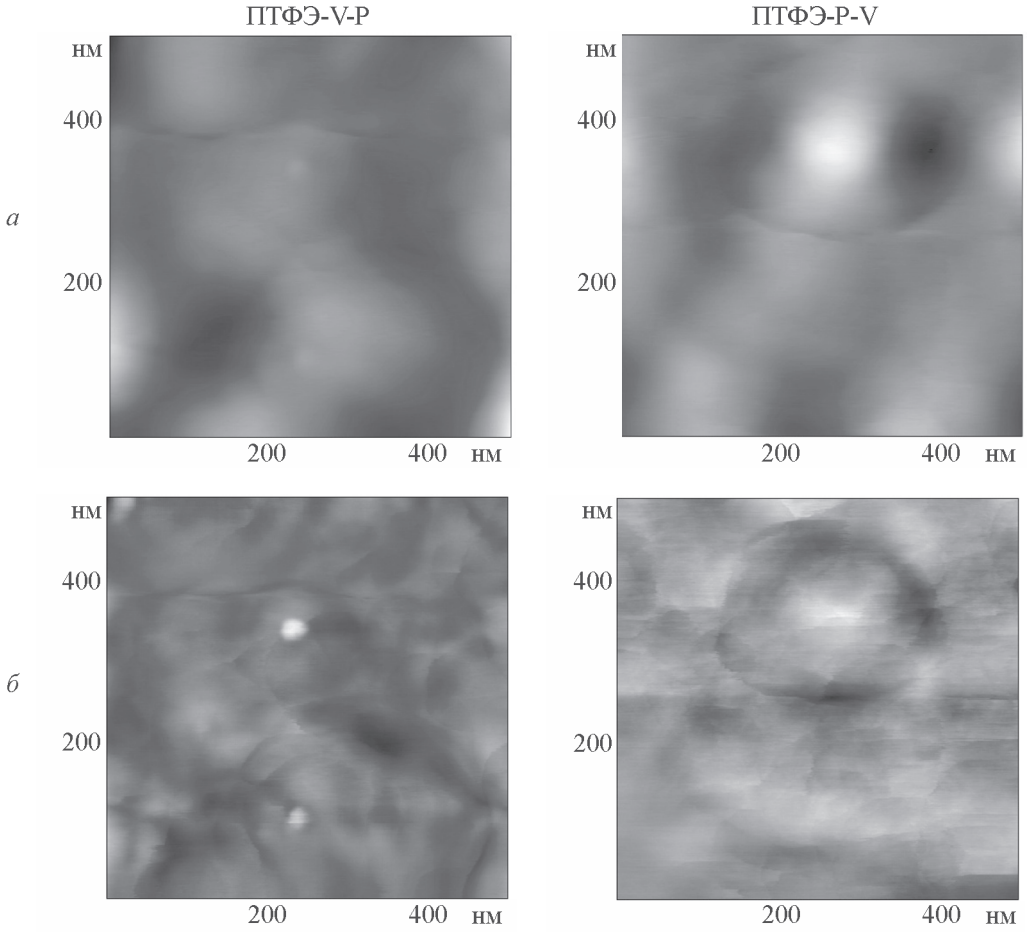


Рис. 2. Реконструкция поверхности модифицированного политетрафторэтилена с применением атомно-силовой микроскопии: *а* — топография, *б* — фазовый контраст.

Обозначение образцов — политетрафторэтилен (ПТФЭ), модифицированный двухкомпонентными фосфор-ванадийсодержащими (-P-V) и ванадий-фосфорсодержащими (-V-P) системами.

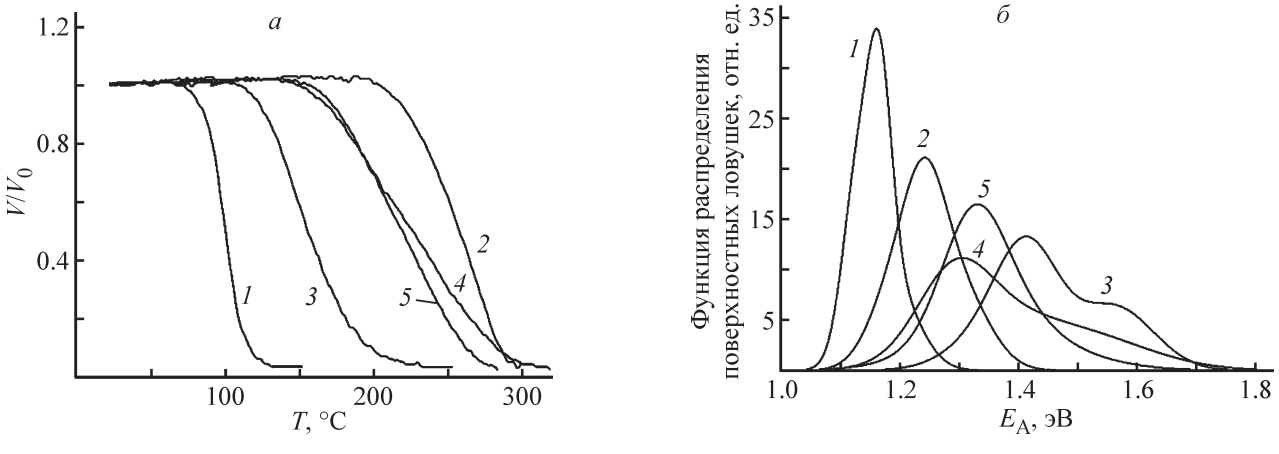


Рис. 3. Термостимулированная релаксация поверхностного потенциала (*а*) и энергетические спектры центров захвата заряда (*б*) в исходном и модифицированных образцах политетрафторэтилена.

1 — ПТФЭ, *2* — ПТФЭ-P, *3* — ПТФЭ-V, *4* — ПТФЭ-V-P, *5* — ПТФЭ-P-V.

Обозначение образцов: политетрафторэтилен (ПТФЭ), модифицированный одиночными фосфороксидными (-P) и ванадийоксидными (-V) структурами, а также двухкомпонентными фосфор-ванадийсодержащими (-P-V) и ванадий-фосфорсодержащими (-V-P) системами.

50% от исходного значения ($V/V_0 \approx 0.5$) (температура полуспада заряда T^{**}). По значению T^{**} электреты на основе политетрафторэтилена можно расположить в следующий ряд по мере уменьшения их стабильности: ПТФЭ-V (T^{**} = 225°C) > ПТФЭ-V-P (T^{**} = = 190°C) > ПТФЭ-P-V(T^{**} = 185°C) > ПТФЭ-P (T^{**} = = 160°C) > ПТФЭ (T^{**} = 99°C).

Из данных термостимулированной релаксации поверхностного потенциала следует, что наиболее стабильными электретными характеристиками обладают образцы политетрафторэтилена с ванадийсодержащими структурами. Это справедливо как для монокомпонентных, так и для двухкомпонентных систем. Так, самым стабильным электретом является ПТФЭ-V, в то время как образцы ПТФЭ с двухкомпонентными системами хотя и превосходят фосфорсодержащий образец по стабильности электретного заряда, но уступают монокомпонентной ванадийоксидной системе на ПТФЭ. Причина сравнительно низкой стабильности электретного заряда двухкомпонентных систем заключается в особенностях их энергетических характеристик. В нормальных условиях при контакте с влажной средой происходит присоединение молекул воды к атомам фосфора в составе двухкомпонентных систем за счет образования координационных связей и, как следствие, образование водородных связей координационно связанной воды с физически сорбированной водой по механизму, описанному ранее. Наличие сорбированной воды на поверхности полимерной пленки приводит к снижению электронной плотности, передаваемой фосфору в двухкомпонентных системах координационно связанными молекулами H_2O, что в свою очередь уменьшает его избыточный отрицательный заряд, поэтому такой атом фосфора становится менее энергетически глубокой ловушкой электретного положительного заряда [8]. Релаксация электретного гомозаряда связана с удельной поверхностной проводимостью полимерной пленки, возрастающей с увеличением относительной влажности среды, в которой выдерживается электретный материал [9]. Избыточный отрицательный заряд на атомах фосфора в двухкомпонентных системах, потенциально позволяющий образовывать энергетически глубокие 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. Наличие физически сорбированной воды на поверхности пленок ПТФЭ с двухкомпонентными системами и является причиной сравнительно низкой стабильности их электретного заряда.

Как следует из зависимостей поверхностного потенциала полимеров от температуры, наблюдается повышение стабильности электретного заряда образцов сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом (рис. 4, *а*), модифицированных моно- и двухкомпонентными P- и V-оксидными системами, в целом аналогичное модифицированным образцам политетрафторэтилена. Оценивая стабильность полимерных материалов по температуре полуспада электретного заряда, можно расположить образцы П(ТФЭ-ГФП) следующим образом, от более к менее стабильному: П(ТФЭ-ГФП)-V

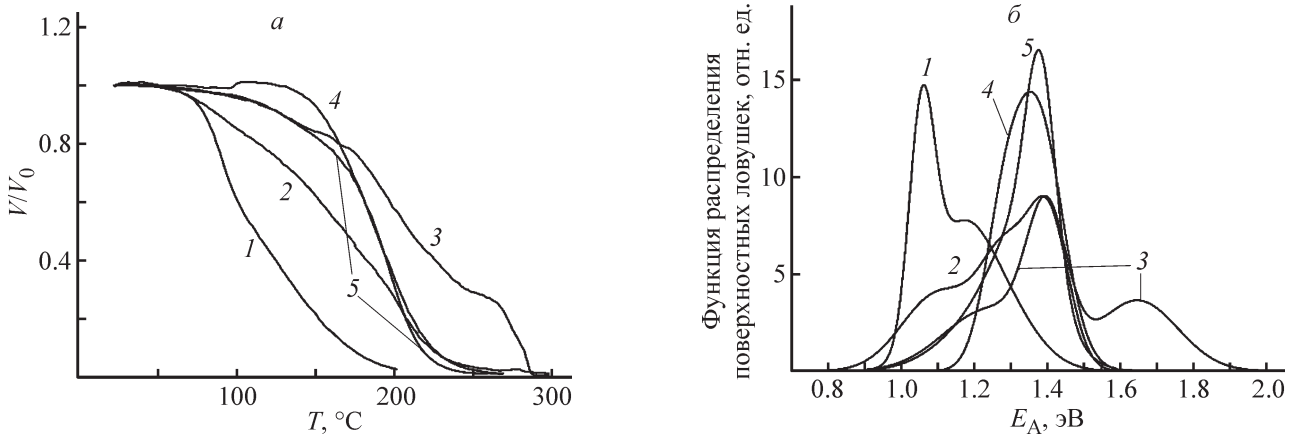


Рис. 4. Термостимулированная релаксация поверхностного потенциала (*а*) и энергетические спектры центров захвата заряда (*б*) в исходном и модифицированных образцах сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом.

1 — П(ТФЭ-ГФП), *2* — П(ТФЭ-ГФП)-P, *3* — П(ТФЭ-ГФП)-V, *4* — П(ТФЭ-ГФП)-V-P, *5* — П(ТФЭ-ГФП)-P-V.

Обозначение образцов: сополимер тетрафторэтилена с гексафторпропиленом [П(ТФЭ-ГФП)], модифицированный одиночными фосфороксидными (-P) и ванадийоксидными (-V) структурами, а также двухкомпонентными фосфор-ванадийсодержащими (-P-V) и ванадий-фосфорсодержащими (-V-P) системами.

(T^{**} = 210°C) > > П(ТФЭ-ГФП)-V-P (T^{**} = 189°C) > > П(ТФЭ-ГФП)-P-V (T^{**} = 188°C) > П(ТФЭ-ГФП)-P (T^{**} = 168°C) > П(ТФЭ-ГФП) (T^{**} = 111°C).

Наилучшими электретными характеристиками обладают образцы П(ТФЭ-ГФП)-V и П(ТФЭ-ГФП)-V-P (рис. 4, *а*, кривые *3* и *4*). Поверхностный потенциал немодифицированного П(ТФЭ-ГФП) и образца с P-оксидной системой (рис. 4, *а*, кривые *1* и *2*) на поверхности начинает уменьшаться уже при ~50°C. Ванадийсодержащий образец отличается наибольшей стабильностью электретного заряда. Из зависимости потенциала поверхности от температуры для П(ТФЭ-ГФП)-V (рис. 4, *а*, кривая *3*) следует, что характер релаксации его поверхностного потенциала изменяется с увеличением температуры, что, по-видимому, свидетельствует об участии в релаксационных процессах разных групп ловушек заряда. Исходя из модели перераспределения электронной плотности и особенностей структуры полимера, можно предположить, что сначала электретный заряд релаксирует из центров захвата с наименьшей энергией активации, которые являются дефектами структуры полимерной цепи. Затем заряд релаксирует из ванадийоксидных ловушек, связанных с первичными атомами углерода перфторметильных групп, и только потом — из ванадийоксидных ловушек, связанных со вторичными атомами углерода основной цепи.

Образцы с двойными системами P-V и V-P 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, по-видимому, происходит разрыв водородных связей фосфора в составе V-P-системы с физически сорбированной водой вследствие нагрева полимерной пленки, что позволяет фосфору в процессе нагревания увеличивать отрицательный заряд и более эффективно удерживать положительный электретный заряд на поверхности П(ТФЭ-ГФП)-V-P. На релаксацию заряда в образце П(ТФЭ-ГФП)-P-V сорбция и соответственно разрыв связей с водой оказывает значительно меньшее влияние из-за менее электроотрицательного ванадия на поверхности. Это также свидетельствует о влиянии последовательности введения фосфор- и ванадийсодержащих добавок и взаимного расположения элементоксидных структур в составе двухкомпонентных систем на электретные свойства полимерного материала. В аналогичном образце ПТФЭ-V-P характер релаксации представляется иным. В указанном интервале температур релаксация поверхностного потенциала происходит так же, как и в образце ПТФЭ-P-V, что объясняется бóльшим отрицательным зарядом на атоме фосфора в ПТФЭ-V-P, водородные связи которого с водой разорвать труднее, чем в образце П(ТФЭ-ГФП)-V-P, по причине разных значений избыточного отрицательного заряда на атоме фосфора (рис. 3, 4), поэтому физически сорбированная вода в данном случае играет решающую роль в процессе релаксации электретного заряда.

Электретный материал на основе немодифицированной пленки ПТФЭ характеризуется наличием центров захвата заряда с E_A, равной 1.16 эВ, и небольшим количеством ловушек с E_A = 1.26 эВ, связанным с дефектами структуры полимерной пленки. Энергетический спектр фосфорсодержащего образца ПТФЭ характеризуется пиком в области E_A = 1.24 эВ, соответствующим образованию фосфорсодержащих центров захвата заряда с высокой концентрацией, и небольшим количеством ловушек заряда с E_A = 1.32 эВ, характеризующим группировку P═O. Образец ПТФЭ-V содержит ловушки с 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, присутствует небольшое количество ловушек с E_A = 1.3 эВ, характерных и для двойных систем P-V и V-P на ПТФЭ. Наиболее высокими значениями энергии активации обладают ловушки в образцах с ванадийсодержащими функциональными группами, в том числе в сочетании с фосфороксидными центрами (рис. 3, *б*, кривые *3–5*). Образцами, обладающими наиболее высокоэнергетическими центрами захвата заряда, являются ПТФЭ-V и ПТФЭ-V-P.

Исходный образец П(ТФЭ-ГФП) обладает двумя группами ловушек заряда на поверхности (рис. 4, *б*, кривая *1*) с энергией активации 1.15 и 1.25 эВ. По-видимому, это обусловлено различной природой звеньев цепи сополимера, а также дефектами поверхности матрицы. Образцы П(ТФЭ-ГФП)-P и П(ТФЭ-ГФП)-V (рис. 4, *б*, кривые *2*, *3*) характеризуются наличием трех различных групп ловушек заряда — 1.10, 1.29, 1.41 эВ и 1.24, 1.40, 1.65 эВ соответственно. Здесь можно отметить появление фосфор- и ванадийсодержащих центров захвата заряда, связанных с первичными и вторичными атомами углерода. Наиболее высокоэнергетическими центрами захвата заряда, как видно из восстановленных спектров, обладает ванадийсодержащий образец, что согласуется с полученными экспериментальными данными.

Спектры П(ТФЭ-ГФП)-P-V и П(ТФЭ-ГФП)-V-P практически идентичны, однако для образца с системой P-V наблюдается более высокая концентра-

ция 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. Можно предположить, что происходит увеличение концентрации ванадийсодержащих ловушек образца П(ТФЭ-ГФП)-P-V, связанных с фосфором и имеющих идентичную энергию активации, как и в монокомпонентной ванадийсодержащей системе на П(ТФЭ-ГФП), однако стабильность электретных характеристик такой системы уступает системе П(ТФЭ-ГФП)-V ввиду наличия фосфороксидных группировок в составе двухкомпонентной системы, связанных с молекулами воды и являющихся низкоэнергетическими центрами захвата заряда.

Выводы

Модифицирование политетрафторэтилена и сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом ванадий- и фосфорсодержащими наноструктурами приводит к гидрофилизации их поверхности — после выдержки в среде с относительной влажностью <5% для модифицированных образцов политетрафторэтилена и сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом уменьшение θ составляет 5.7–11.3 и 8.7–13.4° соответственно. После выдержки во влажной среде θ уменьшается на 0.2–8.7° для модифицированных образцов политетрафторэтилена и на 7.4–12.8° для сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом с элементсодержащими структурами на поверхности.

При модифицировании фторполимерных пленок ванадий- и фосфорсодержащими структурами происходит перераспределение составляющих свободной энергии их поверхности — полярная составляющая для модифицированных образцов фторполимеров возрастает, причем наибольший ее рост наблюдается для ПТФЭ-V-P и П(ТФЭ-ГФП)-V-P после выдержки во влажной среде. Это может быть связано с сорбцией воды из-за высокой гидролитической активности атома фосфора, расположенного на поверхности двухкомпонентной структуры.

Морфология поверхности образцов ПТФЭ-P-V и ПТФЭ-V-P характеризуется наличием гидратированных областей вокруг двухкомпонентных систем, при этом у аналогичных образцов П(ТФЭ-ГФП) гидратированные области отсутствуют, что подтверждается данными по энергетическим характеристикам поверхности рассмотренных фторполимерных пленок.

Стабильность электретов на основе фторполимеров, модифицированных ванадий- и фосфорсодержащими группировками, возрастает по сравнению с электретами на основе немодифицированных полимерных пленок ввиду образования энергетически глубоких центров захвата заряда, связанных с элементсодержащими функциональными группами на поверхности фторполимеров. Наибольшей стабильностью электретного заряда и наиболее энергетически глубокими ловушками характеризуются ванадийсодержащие образцы политетрафторэтилена и сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом ввиду особенностей перераспределения электронной плотности между атомами элементсодержащих группировок.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 19-33-90074.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье. Соавтор А. А. Малыгин заявляет, что он является заместителем главного редактора Журнала прикладной химии.

Информация об авторах

Новожилова Елена Анатольевна,
ORCID: https://orcid.org/0000-0001-9084-7683
Малыгин Анатолий Алексеевич, д.х.н., проф.,
ORCID: https://orcid.org/0000-0002-1818-7761
Рычков Андрей Александрович, д.ф.-м.н., проф.,
ORCID: https://orcid.org/0000-0002-0627-8594
Кузнецов Алексей Евгеньевич, к.ф.-м.н., доцент,
ORCID: https://orcid.org/0000-0002-7435-2207

Список литературы

[1] *Новиков Г. К., Федчишин В. В., Ещенко Д. А., Кукштель Л. Е.* Влияние плотности и концентрации центров захвата на подвижность носителей заряда в полимерных диэлектриках // Электротехника: Сетевой электрон. науч. журн. 2016. № 2. С. 61–65.

[2] *Лучников А. П.* Электретные пленки в приборах микросистемной электроники // Микросистемная техника. 2002. № 12. С. 12–17.

[3] *Радюк Е. А., Соснов Е. А., Малыгин А. А., Рычков А. А., Кузнецов А. Е.* Свойства пленок политетрафторэтилена, модифицированных титан- и фос-

фороксидными структурами // ЖПХ. 2019. Т. 92. № 8. С. 1036–1042. https://doi.org/10.1134/S0044461819080115 [*Radyuk E. A., Sosnov E. A., Malygin A. A., Rychkov A. A., Kuznetsov A. E.* Properties of polytetrafluoroethylene films modified with titanium and phosphorus oxide structures // Russ. J. Appl. Chem. 2019. V. 92. N 8. P. 1128–1134. https://doi.org/10.1134/S1070427219080111].

[4] *Алесковский В. Б.* О химии и технологии твердых веществ // ЖПХ. 1974. Т. 47. № 10. С. 2145–2157.

[5] *Рычков А. А., Бойцов В. Г.* Электретный эффект в структурах полимер-металл. СПб: РГПУ, 2000. С. 50–75.

[6] *Барабанов В. П., Осипов О. П., Санников С. Г., Торсуев Д. М.* Исследование смачиваемости фторполимеров // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщ. 2002. № 6. С. 47–50.

[7] *Волкова А. В., Ермакова Л. Э., Антропова Т. В., Сидорова М. П.* Адсорбция потенциалопределяющих ионов на пористых стеклах различного состава // Коллоид. журн. 2010. Т. 72. № 1. С. 8–16 [*Volkova A. V., Ermakova L. E., Sidorova M. P., Antropova T. V.* Adsorption of potential-determining ions on porous glasses of different compositions // Colloid J. 2010. V. 72. N 1. P. 6–13. https://doi.org/10.1134/S1061933X10010023].

[8] *Новиков Г. К., Федчишин В. В.* Электрически активные центры захвата носителей заряда в неполярных и полярных полимерных диэлектриках // Электричество. 2016. № 11. С. 51–54.

[9] Электрические свойства полимеров / Под ред. Б. И. Сажина. 2-е изд., перераб. Л.: Химия, 1977. С. 31–32.