

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И СТРОЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОКСИДНЫХ НАНОСТРУКТУР, ПРИВИТЫХ К ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНКИ ПОЛИЭТИЛЕНА, НА ЭЛЕКТРЕТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИЦИИ

© 2021 г. А. С. Ципанова^a, Е. А. Соснов^{a,*}, А. Е. Кузнецов^b, А. А. Рычков^b, А. А. Малыгин^a

^a Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Московский пр. 26, Санкт-Петербург 190013 Россия

^b Российский государственный педагогический университет имени А. И. Герцена, Санкт-Петербург, 191186 Россия
*e-mail: sosnov@lti-gti.ru

Поступило в Редакцию 27 апреля 2021 г.

После доработки 27 апреля 2021 г.

Принято к печати 11 мая 2021 г.

На поверхности пленок полиэтилена высокого давления методом молекулярного наслаивания при обработке полимера в заданной последовательности парами TiCl_4 , POCl_3 и H_2O синтезированы элементоксидные двухкомпонентные наноструктуры, различающиеся составом и взаимным расположением фосфор- и титаноксидных групп. Методами атомно-силовой микроскопии и термостимулированной релаксации поверхностного потенциала установлено, что в двухкомпонентных системах последовательность формирования элементоксидных структур оказывает существенное влияние на стабильность электретного состояния в пленках полиэтилена.

Ключевые слова: молекулярное наслаивание, полиэтилен высокого давления, поверхность, многокомпонентные оксидные наноструктуры, короноэлектреты

DOI: 10.31857/S0044460X21060147

К перспективному пути создания полимерных материалов с новыми или улучшенными характеристиками без изменения базовой технологии их производства относится формирование на их поверхности новых функциональных групп, которые могут влиять на смачиваемость, адгезионные, электретные характеристики, паропроницаемость и другие функциональные свойства полимеров [1–7].

Среди многообразия приемов химического модифицирования поверхности различных твердофазных материалов, включая полимерные, находит широкое применение метод молекулярного наслаивания, основные преимущества которого достаточно подробно представлены в научных публикациях [8, 9]. Формирование на поверхности

различных по химической природе и геометрической форме полимерных материалов (пленки поливинилхлоридные, полиэтиленовые, полиимидные, фенолформальдегидные смолы, сферо-, пенопласты и др.) неорганических фосфор-, титан-, ванадийоксидных или кремнийорганических структур позволяет регулировать такие характеристики материалов, как поверхностная энергия, паропроницаемость, горючесть, термоокислительная стойкость и др. [9].

При облучении полимерных диэлектриков потоками заряженных частиц (ионы, электроны) на их поверхности накапливается заряд [10]. Заряженное состояние таких электретных материалов может длительное время (годы) сохраняться, что широко используется для создания электроакустических преобразователей, сенсоров, датчиков, а также нели-

Таблица 1. Условия синтеза и химический состав модифицированного полиэтилена высокого давления

Обозначение образца	Порядок обработки	Ti, ммоль/г	P, ммоль/г
Полиэтилен–P	POCl ₃ , H ₂ O	–	0.265
Полиэтилен–Ti	TiCl ₄ , H ₂ O	0.013	–
Полиэтилен–P–Ti	POCl ₃ , H ₂ O, TiCl ₄ , H ₂ O	0.140	0.178
Полиэтилен–Ti–P	TiCl ₄ , H ₂ O, POCl ₃ , H ₂ O	0.015	0.010

нейно-оптических элементов [11]. Количественной мерой стабильности электретного состояния может служить глубина ловушки носителя заряда, т. е. энергия активации локализованных состояний, контролирующих релаксацию заряда в электретах. Поверхностные ловушки часто оказываются энергетически более глубокими, чем объемные [12]. В качестве центров, способствующих стабилизации поверхностного заряда, выступают различные дефекты: обрывы полимерных цепей, продукты частичного окисления полимера, хемосорбированные вещества различного состава [13, 14].

Химически прививаемые к полимерным материалам методом молекулярного насаивания соединения фосфора [15] и титана [16] формируют на поверхности полимера высокоэнергетические ловушки. Прививка таких поверхностных группировок приводит к повышению термостабильности заряда полимерных электретов. Синтетические особенности метода молекулярного насаивания предоставляют возможность исследовать усиление действия указанных добавок путем формирования на их основе двухкомпонентных структур, различающихся взаимным расположением атомов-модификаторов, и оценить перспективы «эффекта многокомпонентной системы» [9].

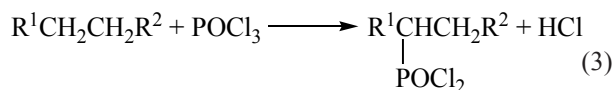
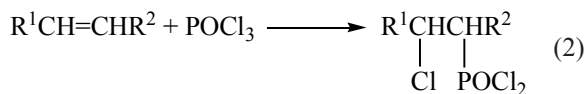
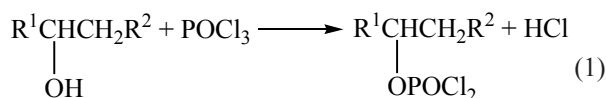
Нами проведена оценка влияния строения двухкомпонентных фосфор-титаноксидных наноструктур, привитых методом молекулярного насаивания на поверхности полиэтилена высокого давления, на термостабильность заряда получаемых пленочных короноелектретов. На поверхности пленок полиэтилена высокого давления проведен синтез двухкомпонентных элементоксидных структур. Последовательность обработки полимера реагентами и обозначения образцов приведены в табл. 1.

Анализ химического состава модифицированных образцов показал, что количество прививаемого в ходе первого цикла молекулярного

насаивания фосфора(V) в 18–20 раз превышает количество титана, хемосорбируемого в тех же условиях синтеза (табл. 1). При обработке полиэтилена высокого давления такими реагентами, как PCl₃ или VOCl₃, количество хемосорбируемого на поверхности полимера модификатора (0.11 и 0.19 ммоль/г фосфора(III) и ванадия(V) [17]) сопоставимо по величине с обнаруженным количеством P(V). Если разница в концентрации прививаемых атомов P(III), P(V) и ванадия(V) может быть связана с целым рядом факторов (например, с различиями в толщине полимерной матрицы, морфологии и проницаемости поверхностного слоя или с различиями химической активности используемых реагентов), то на порядок меньшее количество химически сорбируемого титана нуждается в более подробном анализе.

Основные химические дефекты строения полиэтилена (если исключить третичные атомы углерода, появившиеся вследствие разветвленности макромолекул) – это кислородсодержащие группировки: спиртовые или карбонильные группы (последние могут переходить в спиртовые в результате кето-енольной таутомерии), количество которых может достигать 0.1 на 1000 атомов углерода [1, 2], и остающиеся в составе полимера π -связи различного типа: R¹R²C=CH₂, RCH=CH₂ и R¹CH=CHR², количество которых может достигать 0.5 на 1000 атомов углерода [1, 2]. Количество титана, химически сорбируемого на поверхности полиэтилена титана (~ 0.2 атома на 1000 атомов углерода), с учетом недоступности для реагента части химических дефектов, расположенных в глубине пленки, сопоставимо с количеством реакционноспособных группировок на поверхности полиэтилена.

Соединения фосфора способны не только участвовать в реакциях с кислородными группами (1) и в реакциях присоединения к π -связям (2), но и могут вступать в обменные реакции (3) с полимерной цепью [17].



Образующиеся в результате парофазного гидролиза модифицированных образцов элемент-гидроксильные группы (Ti–OH, P–OH) способны вновь вступать в химическое взаимодействие с парами POCl₃ или TiCl₄, в результате чего формируются двухкомпонентные центры титан–фосфор с различным взаимным расположением элементов-модификаторов.

Сопоставляя количество атомов титана и фосфора, химически сорбированных в ходе обработки вторым летучим галогенидом (табл. 1), следует отметить, что присоединение второй элементоксидной группировки происходит именно по группам OH уже привитых структур. Количество фосфора в образце полиэтилен–Ti–P показывает, что привитые ранее титаноксидные структуры, как установлено ранее на кристаллических оксидных носителях [18], изменяют активность реакционных центров поверхности исходного полимера. Электростатическое поле, создаваемое титаноксидной группой, по-видимому, препятствует протеканию обменных реакций и формированию монослойной двухкомпонентной системы, а также, возможно, экранирует диффузионные каналы полимера.

Обработка полиэтилена высокого давления галогенидами с различной химической активностью приводит к различным превращениям на поверхности модифицированных материалов, что и наблюдается в ходе исследований методом атомно-силовой микроскопии (рис. 1).

Сопоставляя морфологию исходной и модифицированных пленок полиэтилена, можно выделить резкое снижение контрастности изображения поверхности. Если на исходном полиэтилене проявляются отдельные сплавленные между собой гранулы с четкими границами контакта между ними

(рис. 1а, б), то после газофазного модифицирования топография поверхности полимера сглаживается, отдельные элементы морфологии и границы между ними практически не видны (рис. 1в–е).

Обработка полиэтилена хлоридами и оксохлоридами элементов, не обладающими окислительными свойствами, несмотря на активное выделение HCl не приводит к травлению материала матрицы [17]. Формирование на поверхности титаноксидных структур «залечивает» структурные дефекты матрицы, а фосфороксидные группировки, обладающие высокой гидрофильностью, активно сорбируют воду из окружающей среды, создавая вокруг себя гидратную оболочку [17].

Формирование многокомпонентных группировок сопровождается частичной деструкцией поверхности полимера. Методом АСМ фиксируются участки поверхности, на которых наблюдается перенос материала при действии зонда микроскопа (рис. 1в–е). При формировании титан-фосфороксидных структур в образце полиэтилен–Ti–P, в котором на первом цикле обработки происходит химическая сорбция TiCl₄, деструкция поверхности матрицы протекает локально на нанометровых участках, что отчетливо наблюдается на АСМ изображениях фазового контраста (рис. 1е). Подобное избирательное появление артефактов сканирования свидетельствует, что снижение прочностных характеристик поверхности модифицированных пленок, вызываемое, по-видимому, деструкцией полиэтилена при действии HCl, выделяющимся в ходе гидролиза элементхлоридных групп, наблюдается именно в области прививки элементов к поверхности полимерной матрицы.

Морфология образцов полиэтилен–Ti–P и полиэтилен–P–Ti принципиально различается. При первичной обработке поверхности полимера парами POCl₃ формирующиеся фосфороксидные группы, обладая высокой гидрофильностью, сорбируют воду из окружающей среды и образуют гидратированные структуры диаметром 20–45 нм. Химическая прививка к образцу полиэтилен–P титаноксидных групп принципиального изменения в свойства фосфороксидных структур не вносит: наблюдаются аналогичные островки диаметром 50–80 нм с иными адгезионными характеристиками (рис. 1г). При наслоении фосфороксидных групп поверх титаноксидных (образец полиэтилен–

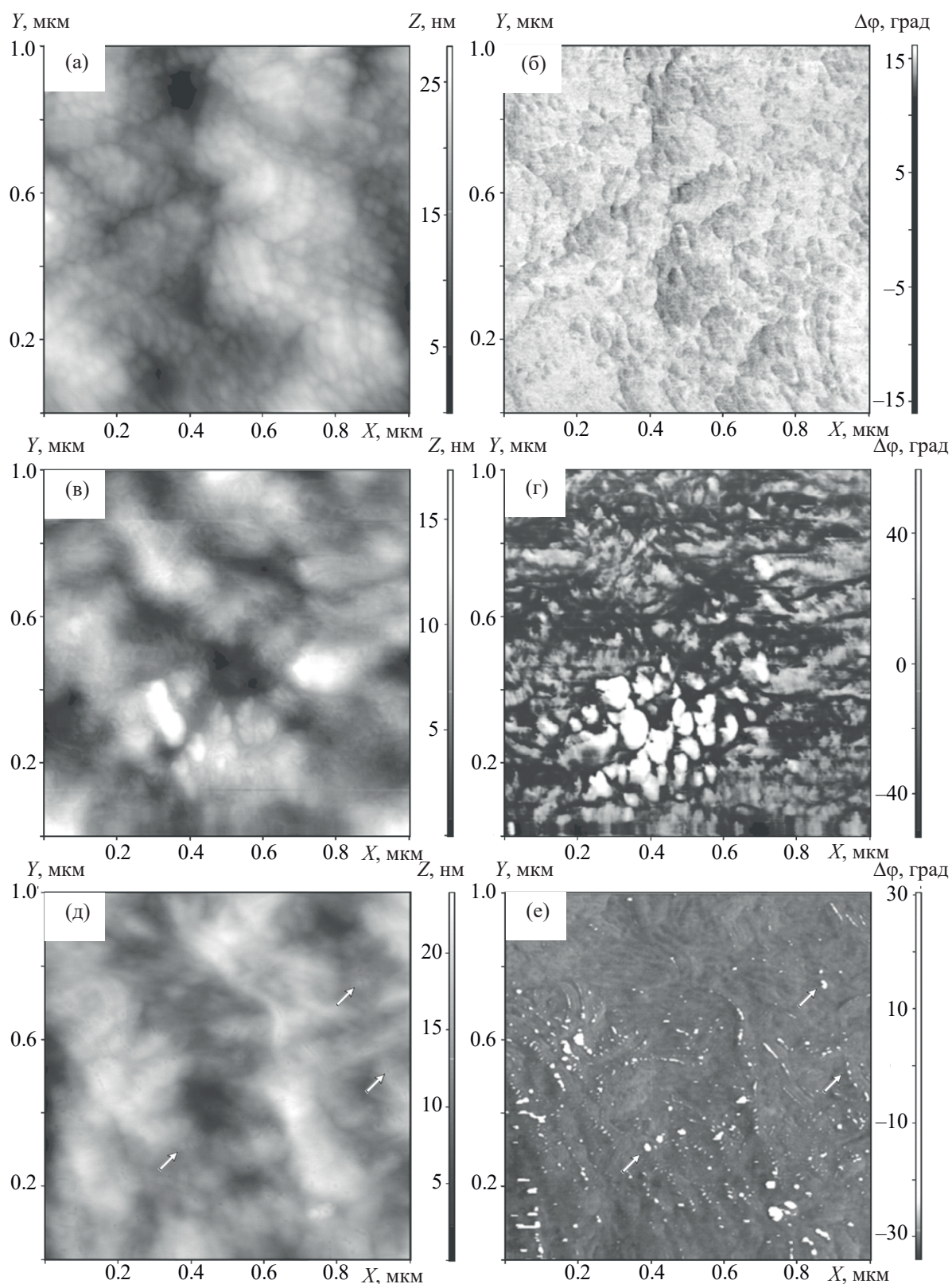


Рис. 1. АСМ-Изображения поверхности исходного полиэтилена (а, б), образцов полиэтилен–Р–Ті (в, г) и полиэтилен–Ті–Р (д, е). а, в, д – топография, б, г, е – режим фазового контраста. Стрелками указаны примеры областей деструкции поверхности полиэтилена.

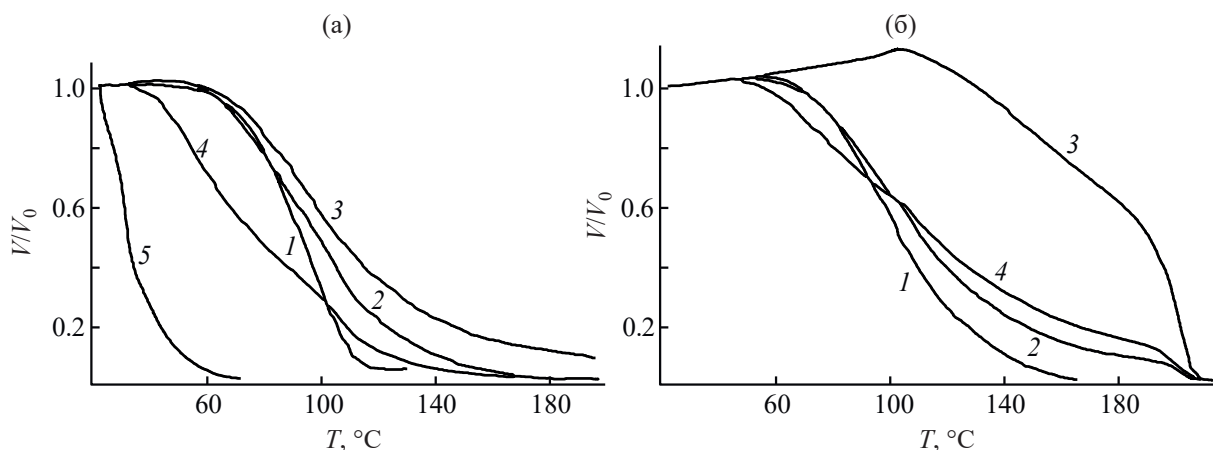


Рис. 2. Термостимулированная релаксация поверхностного потенциала электретов на основе полиэтилена высокого давления. Образцы: полиэтилен–Р (1), полиэтилен–Ti (2), полиэтилен–Р–Ti (3), полиэтилен–Ti–Р (4) и исходный полиэтилен (5) непосредственно после синтеза (а) и после выдержки в среде с влажностью 0.02 мг/м^3 (б).

Ti–Р) активного образования гидратных оболочек вокруг привитых структур не происходит, что свидетельствует о перераспределении в этом образце электронной плотности и о снижении у фосфора акцепторных свойств.

После завершения химической модификации поверхности полимера (рис. 2а) образцы полиэтилен–Р, полиэтилен–Ti и полиэтилен–Р–Ti обладают достаточно близкими характеристиками: снижение поверхностного потенциала начинается при $50\text{--}60^\circ\text{C}$, а 50%-ное снижение потенциала достигается при $93\text{--}105^\circ\text{C}$ (табл. 2). Термостабильность заряда всех образцов намного [на $25\text{--}40$ и $60\text{--}75^\circ\text{C}$ для температуры начала ($T_{0.99}$) и 50%-ного снижения заряда ($T_{0.5}$) соответственно] выше термостабильности заряда немодифицированного полиэтилена.

Последний обладает собственными ловушками заряда с различной энергией активации (E_A) [19]. Низкоэнергетические ловушки (E_A $0.15\text{--}0.3$ эВ) обычно связывают с конформационной неупорядоченностью макромолекул полиэтилена в аморфной фазе и разветвленностью полимерных цепей [20], тогда как карбонильные группы и π -связи относят к ловушкам со средним уровнем захвата (E_A до 1 эВ [10]). В нашем случае центры захвата заряда имели энергию активации ~ 0.88 и 0.92 эВ (табл. 3).

Для полиэтилена с титан-фосфороксидными группировками на поверхности начало снижения потенциала наблюдается уже при 36°C , а 50%-ная релаксация заряда происходит при 76°C (рис. 2а, 4). Однако термостабильность заряда и в этой системе выше, чем в исходных пленках по-

Таблица 2. Термостабильность поверхностного потенциала (T , °C) образцов полиэтилена высокого давления

Образец	Непосредственно после синтеза			После выдержки в среде с влажностью 0.02 мг/м^3		
	$T_{0.99}$	$T_{0.5}$	$T_{0.1}$	$T_{0.99}$	$T_{0.5}$	$T_{0.1}$
Полиэтилен высокого давления	21	32	51	—	—	—
Полиэтилен–Р	48	93	110	70	103	140
Полиэтилен–Ti	58	99	140	70	110	175
Полиэтилен–Р–Ti	60	105	200	130	191	205
Полиэтилен–Ti–Р	36	76	120	55	115	195

Таблица 3. Максимумы спектров распределения энергетических ловушек (эВ)

Образец	Энергия активации центров захвата заряда, эВ					
	непосредственно после синтеза			после выдержки в среде с влажностью 0.02 мг/м ³		
Полиэтилен высокого давления	0.88	0.92	—	—	—	—
Полиэтилен–Р	1.06	—	—	1.11	—	—
Полиэтилен–Ti	1.06	1.14	—	1.09	1.20	—
Полиэтилен–Р–Ti	1.08	1.18	—	1.22	1.36	1.38
Полиэтилен–Ti–Р	0.96	1.10	—	1.02	1.13	1.32

лиэтилена высокого давления. При увеличении температуры до 120–160°C образцы полиэтилен–Ti, полиэтилен–Р и полиэтилен–Ti–Р практически полностью теряют запасенный заряд, а в образце полиэтилен–Р–Ti электретное состояние сохраняется даже в вязкотекучем состоянии. Таким образом, в результате присоединения к полимерной цепи поверхностных группировок элементов образуются более глубокие уровни захвата, способные длительное время и при высоких температурах (вплоть до температуры плавления) удерживать захваченные носители заряда.

Расчет распределения центров захвата заряда по энергиям активации, выполненный на основании кривых термостимулированной релаксации поверхностного потенциала, показал, что в результате химического присоединения атомов иной (отличной от углерода) химической природы на поверхности вместо ловушек (E_A 0.88 и 0.92 эВ), характерных для дефектной структуры полиэтилена (табл. 3), формируются более глубокие ловушки, величина E_A которых (0.96–1.18 эВ) зависит от химического состава привитых групп.

Поскольку полиэтилен поглощает влагу в микропорах и на микродефектах, то по завершении гидролиза привитых элементхлоридных группировок парами H_2O и удаления низкомолекулярных продуктов взаимодействия вода может не полностью удаляться из внутренних областей полимерной пленки; молекулы воды могут мигрировать на поверхность и образовывать комплексы с координационно-ненасыщенными привитыми группировками. С целью удаления остатков H_2O из модифицированных пленок полиэтилена их выдерживали 30 сут при $25 \pm 2^\circ C$ в среде с низкой влажностью (0.02 мг/м³ в эксикаторе с P_2O_5 [21]).

После выдержки модифицированных полимеров в среде с активным поглотителем влаги термостабильность электретного состояния повышается (рис. 2б, табл. 2). Для образцов полиэтилен–Р, полиэтилен–Ti, полиэтилен–Ti–Р температуры начала ($T_{0.99}$) и 50%-ного снижения заряда ($T_{0.5}$) возрастают на 10–20°C (для образца полиэтилен–Ti–Р температура $T_{0.5}$ возрастает на 40°C, но достигает той же величины, что и для остальных рассмотренных образцов). При повышении температуры наблюдается закономерное снижение поверхностного потенциала. Но если образец полиэтилен–Р теряет 90% заряда при температуре 140°C ($T_{0.1}$), а к 160°C заряд электрета исчезает полностью, то функциональные группировки, в которых титан непосредственно контактирует с полимерной цепью (полиэтилен–Ti, полиэтилен–Ti–Р) поверхностный потенциал электрета снижается до нуля только при температуре выше 200°C.

Сопоставляя распределение центров захвата заряда до и после дегидратации модифицированных полимеров (табл. 3), у рассмотренных электретов можно констатировать сдвиг E_A ловушек в сторону больших значений на 0.03–0.06 эВ. Кроме того, у электрета с двухкомпонентной титан-фосфороксидной группировкой проявляются ранее не наблюдавшиеся ловушки, E_A 1.32 эВ. Такое изменение распределения свидетельствует о значительном влиянии сорбированной воды на глубину энергетических центров захвата носителей заряда.

Наибольшие изменения термостабильности электретного состояния в результате дегидратации полиэтилена наблюдаются в образце полиэтилен–Р–Ti (рис. 2б, 3): температура начала снижения поверхностного потенциала повышается более чем в 2 раза (с 60 до 130°C), 50%-ное снижение

заряда наблюдается при 191°C, электретные заряды сохраняются в образце до температуры ~205°C.

Анализ распределения центров захвата заряда (табл. 3) свидетельствует, что дегидратация полимера изменяет строение активных центров, сформировавшихся в цепи C–O–P–O–Ti–OH, повышает энергию активации, необходимую для релаксации заряда, до величин 1.2–1.4 эВ. Столь кардинальное отличие образца полиэтилен–P–Ti от остальных образцов, включающих фосфор и титан, свидетельствует о проявлении синергизма; его синтез может быть положен в основу технологии получения новых электретных материалов с повышенной термостабильностью заряда.

Электретные свойства материала определяются не только строением привитых функциональных группировок, но и их количеством. При сопоставлении термической стабильности электретов на основе образцов полиэтилен–P–Ti и полиэтилен–Ti–P после высушивания (рис. 2б), в которых концентрация атомов-модификаторов (и, соответственно, функциональных группировок, образующих ловушки для заряда) различается на порядок (табл. 1), нами установлено, что доли заряда, сохраняющегося в электрете при переходе полиэтилена в вязкотекучее состояние, различаются всего в 5 раз ($V/V_0 = \sim 0.5$ и 0.1 соответственно).

Причиной такого поведения электретов могут быть различия в пространственном распределении центров хемосорбции различных хлоридов и области локализации поверхностного заряда. Хлориды фосфора могут легко проникать вглубь полиэтиленовой пленки [1] и взаимодействовать с различными реакционноспособными дефектами полиэтилена высокого давления [реакции (1–3)] во всей толщине пленки, тогда как TiCl_4 взаимодействует, по-видимому, только с кислородсодержащими группами (спиртовыми и карбонильными), расположенными на поверхности матрицы. Заряд же накапливается на поверхности диэлектрика, вследствие чего привитые группы, распределенные в толще полиэтиленовой пленки, в формировании электретных свойств полимера могут участвовать лишь частично.

В качестве центров захвата носителей заряда в электретных материалах выступают не только дефекты структуры или полярные связи, но и атомы

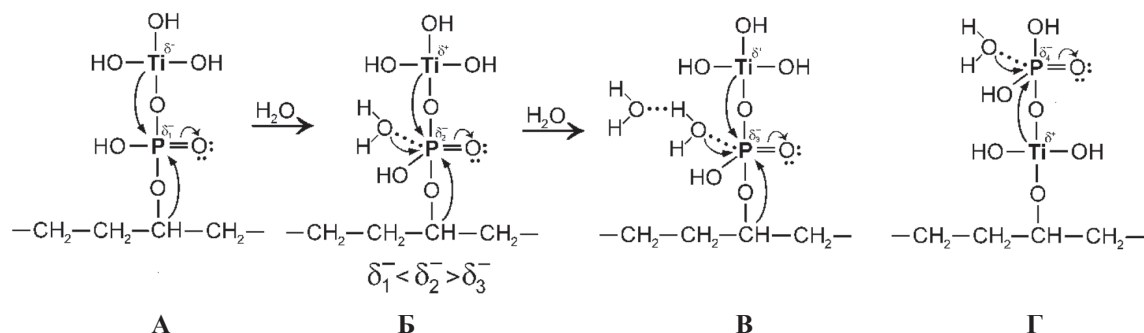
(в том числе примесные), имеющие эффективный заряд [22]. В роли энергетических ловушек для носителей положительного заряда могут выступать атомы с частичным отрицательным зарядом.

В ходе анализа строения кристаллогидратов фосфатных солей (например, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) установлено, что истинную структуру соединения следует представлять как $2[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_5]^+ \cdot [\text{HPO}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ [23], т. е. 2 молекулы воды из состава кристаллогидрата удерживаются кислотным остатком, повышая координационное число атомов фосфора до 6. О способности фосфора образовывать химические соединения, в которых атом фосфора существует в гексакоординированном состоянии, известно давно [24].

Как следует из результатов АСМ образца полиэтилен–P–Ti (рис. 1в, г) фосфороксидные группы, формирующиеся на первом этапе синтеза, обладая высокой гидрофильностью, сорбируют воду из окружающей среды. Последующее нанесение титаноксидных группировок не изменяет свойств нижележащих фосфороксидных структур, что приводит к формированию вокруг привитых группировок гидратных оболочек. При этом атомы фосфора с молекулами воды образуют, как можно предполагать, координационные (как в кристаллогидратах) и водородные связи.

Дегидратация электретного материала в сухой атмосфере (над пентоксидом фосфора) при комнатной температуре приводит, в первую очередь, к удалению только физически сорбированной на поверхности полиэтилена воды, поскольку удаление воды, координационно связанной с атомом фосфора, затруднено и требует повышенных температур. При дегидратации фосфатов десорбция физически сорбированной воды с поверхности фосфатных кристаллогидратов протекает при 100°C, тогда как удаление координационно связанной воды обычно начинается при 150–180°C [25, 26]. При этом наблюдается ступенчатая дегидратация, свидетельствующая о неэквивалентности молекул воды в составе кристаллогидрата. В зависимости от химического состава фосфата полная дегидратация кристаллогидрата может протекать и при 900°C [26]. Таким образом, в результате дегидратации при комнатной температуре в среде с активным поглотителем влаги на поверхности полиэтилена должны оставаться группировки с атомами фосфо-

Схема 1.



ра, в составе которых связаны 1–2 молекулы воды, образующие прочные координационные связи.

В системе полиэтилен–P–Ti атом фосфора, окруженный четырьмя атомами кислорода, частично теряет электронную плотность, смещаемую в направлении атомов кислорода, и формирует примесную ловушку для заряда. Атом фосфора, обладая высокой электроотрицательностью, стягивает на себя часть электронной плотности как из полимерной цепи, так и по цепи функциональной группы с титаноксидной части группировки, частично компенсируя смещение электронной плотности к кислороду. При этом происходит существенный перенос электронной плотности от атомов кислорода двух координационно связанных электронодонорных молекул H_2O к атому фосфора, на котором появляется избыточный отрицательный заряд (схема 1), и возникает глубокая ловушка для положительного заряда.

При полной дегидратации образца полиэтилен–P–Ti смещения электронной плотности от удаления координационно связанной воды не происходит, и глубина ловушки уменьшается (схема 1, А). Физически сорбированная вода взаимодействует с молекулами координационно связанной воды (В). Несмотря на энергетическую неравноценность связей молекул координационно-связанной воды друг с другом (слабая) и с $[\text{PO}_4]^{3-}$ (сильная) [27], образование водородных связей приводит к уменьшению электронной плотности, передаваемой атому фосфора, что снижает величину его отрицательного заряда и уменьшает глубину ловушки для положительного заряда.

В системе полиэтилен–Ti–P атом фосфора аналогично стягивает электронную плотность

с титаноксидной части группировки. Однако в этой структуре атом титана располагается между полимерной цепью и атомом фосфора и играет роль демпфера, препятствуя перераспределению электронной плотности полимерной цепи. Учитывая, что привитые титаноксидные группировки повышают преимущественно (до уровня ~80% от γ_s) дисперсионную составляющую поверхностной энергии модифицированного полиэтилена [28], титангидроксильные группировки не обладают выраженными полярными свойствами. Вследствие этого перераспределение электронной плотности затрагивает только функциональную группировку, что существенно уменьшает глубину формируемой ловушки для положительного заряда (схема 1, Г).

Таким образом, исследование с использованием методов АСМ и термостимулированной релаксации поверхностного потенциала показало, что формирование на поверхности полиэтилена двухкомпонентных фосфор-титаноксидных (в указанной последовательности) группировок позволяет повысить термостабильность электретного состояния в таких материалах. Электреты из таких материалов могут сохранять заряд даже в вязкотекучем состоянии. Электретные свойства полимерных систем зависят не только от порядка расположения атомов в составе привитых элементоксидных структур, но также от наличия и типа присоединения молекул воды к группировке.

Присутствие на поверхности координационно-связанной с атомом фосфора воды повышает стабильность электретного состояния полиэтилена с фосфор-титаноксидной группировкой, тогда как физическая сорбция воды снижает его стабильность. Поэтому для создания полимерных

материалов с повышенной стабильностью электретного состояния необходимо ограничить физическую сорбцию воды на привитых группировках.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали пленочные образцы толщиной 50 мкм полиэтилена высокого давления марки ET 311151 (LDPE, Goodfellow, Великобритания), предварительно очищенные от органических загрязнений последовательной отмывкой в этиловом спирте и дистиллированной воде. Синтез элементоксидных наноструктур на поверхности полиэтилена проводили по технологии молекулярного наслаивания на установке проточного типа в токе высушенного до точки росы (не выше -40°C) воздуха при 60°C с одним (при формировании титан- или фосфороксидных групп) или двумя (при формировании двухкомпонентных наноструктур) циклами. Каждый цикл обработки включает стадии осушки матрицы (исходной пленки полиэтилена) в потоке газа-носителя, хемосорбции соответствующего низкомолекулярного реагента (TiCl_4 или POCl_3), удаления из реакционной камеры избытка реагента и газообразных продуктов реакции, парофазного гидролиза элементхлоридных групп с последующей сушкой образца в потоке газа-носителя.

Элементный состав приповерхностного слоя образцов полиэтилена определяли методом рентгеновского микроспектрального химического анализа на растровом электронном микроскопе Supra 55VP-25-78 (Carl Zeiss, Германия), оснащенном микроанализатором INCA WAVE (Oxford Instrument, Великобритания), усредняя результаты на участках поверхности с площадью 20 мкм^2 .

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

Электретное состояние в полимерных пленках формировали, проводя зарядку образцов в коронном разряде при комнатной температуре в течение 30 с на установке с управляемым сетчатым электродом [12], позволяющую получать образцы с одинаковым значением начального поверхностного потенциала V_0 . Электретные свойства пленок полиэтилена высокого давления исследовали методом термостимулированной релаксации поверхностного потенциала [12] бесконтактным способом в режиме линейного нагревания образцов с постоянной скоростью 5.9 град/мин , для чего использовали метод динамического конденсатора, в котором емкость между измерительным электродом и заряженной поверхностью электрета модулировалась с использованием перфорированного вращающегося диска.

Для оценки влияния строения поверхностных функциональных группировок на стабильность электретного состояния модифицированного полимера проводили зарядку поверхности полиэтилена в положительном коронном разряде до потенциала V_0 1000 В. Термостабильность заряда полимерных электретов оценивали по температурным точкам, соответствующим:

- началу снижения поверхностного потенциала ($V/V_0 = 0.99$) ($T_{0.99}$);
- 50%-ному уменьшению заряда ($V/V_0 = 0.5$) ($T_{0.5}$);
- 90%-ному уменьшению заряда ($V/V_0 = 0.1$) ($T_{0.1}$).

Энергетический спектр поверхностных ловушек определяли из данных термостимулированной релаксации поверхностного потенциала с использованием компьютерной программы для численного моделирования релаксации заряда электризованных диэлектриков («Виртуальный эксперимент 2.5», рег. № RU 2016612794). Расчет базируется на теоретической модели Симмонса и Тама [29], позволяющей провести прямое определение параметров центров захвата заряда в полупроводниках и диэлектриках, содержащих широкое квазинепрерывное распределение ловушек, при незначительной рекомбинации свободных носителей. Лежащая в основе термостимулированной релаксации поверхностного потенциала релаксация зарядов

при постоянной скорости нагрева описывается выражением (4) [30]. Величина энергии активации ловушки определяется по формуле (5).

$$\frac{V(T)}{V_0} = 1 - \frac{1}{\beta} \int_{T_0}^T D f_0(E) N(E_A) dT, \quad (4)$$

$$E_A = T \left(\ln \frac{\omega_S}{\beta} + a \right) b - c. \quad (5)$$

Здесь $-f_0(E)N(E_A)$ – функция распределения занятых поверхностных ловушек заряда по энергиям активации; E_A – энергия активации ловушки; β – скорость нагрева; $D = (1.2 \beta E_A)/T$ – коэффициент, слабо зависящий от температуры; ω_S – частотный фактор поверхностных ловушек, который для полиэтилена составляет $1 \times 10^{13} \text{ с}^{-1}$ [30]; a , b , c – постоянные, значения которых зависят от выбранной системы единиц.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Ципанова Анна Сергеевна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-3510-5051>

Соснов Евгений Алексеевич, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-1639-9514>

Кузнецов Алексей Евгеньевич, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-7435-2207>

Рычков Андрей Александрович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-0627-8594>

Малыгин Анатолий Алексеевич, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1818-7761>

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена с использованием оборудования Первого всероссийского инжинирингового центра технологии молекулярного наслаивания Санкт-Петербургского государственного технологического института (соглашение Министерства образования и науки России № 075-15-2021-028).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

А.А. Малыгин является членом редколлегии Журнала общей химии. Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сирота А.Г. Модификация структуры и свойств полиолефинов. Л.: Химия, 1984. 151 с.; Sirota A.G. Modifications of Structure and Properties of Polyole-

2. fins. Jerusalem: Israel Program for Scientific Translations, 1985. 124 p.
3. Поляков А.В., Дунтов Ф.И., Софиев А.Э., Тумаркин Н.Я. Полиэтилен высокого давления. Научно-технические основы промышленного синтеза. Л.: Химия, 1988. 200 с.
4. Повстугар В.И., Кодолов В.И., Михайлова С.С. Строе-ние и свойства поверхности полимерных материалов. М.: Химия, 1988. 189 с.
5. Bergbreiter D.E. // Prog. Polym. Sci. 1994. Vol. 19. N 3. P. 529. doi 10.1016/0079-6700(94)90004-3
6. Desai S.M., Singh R.P. // Adv. Polym. Sci. 2004. Vol. 169. P. 231. doi 10.1007/b13524
7. Сирота А.Г., Бугоркова В.С. // Пластические мас-сы. 2010. № 5. С. 6.; Sirota A.G., Bugorkova V.S. // Int. Polym. Sci. Technol. 2011. Vol. 38. N 7. P. 1. doi 10.1177/0307174X1103800701
8. Asadinezhad A., Lehocky M., Saha P., Mozetic M. // Materials. 2012. Vol. 5. N 12. P. 2937. doi 10.3390/ma5122937
9. Алесковский В.Б. Химия надмолекулярных соедине-ний. СПб: Изд. СПбГУ, 1996. 256 с.
10. Малыгин А.А., Малков А.А., Соснов Е.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2017. № 11. С. 1939; Malygin A.A., Mal-kov A.A., Sosnov E.A. // Russ. Chem. Bull. 2017. Vol. 66. N 11. P. 1939. doi 10.1007/s11172-017-1971-9
11. Сесслер Г.М. // Электреты. М.: Мир, 1983. С. 25; Sessler G.M. // Electrets. Heidelberg: Springer, 1980. P. 13. doi 10.1007/3540173358_10
12. Electrets / Ed. R.Gerhard-Multhaupt. Morgan Hill: Laplacian Press, 1999. Vol.2. 338 p.
13. Рычков Д.А., Кузнецов А.Е., Рычков А.А. Стабилиза-ция заряда полимерных электретов. СПб: РГПУ им. А.И. Герцена, 2013. 159 с.
14. Лушчейкин Г.А. // Усп. хим. 1983. Т. 52. № 8. С. 1410; Lushcheikin G.A. // Russ. Chem. Rev. 1983. Vol. 52. N 8. P. 804. doi 10.1070/RC1983v052n08ABEH002884
15. Unge M., Törnkqvist C., Christen T. // Proc. 2013 IEEE Int. Conf. Solid Dielectrics (ICSD 2013), Bologna, Italy, 2013. P. 935. doi 10.1109/ICSD.2013.6619874
16. Рычков А.А., Трифонов С.А., Кузнецов А.Е., Соснов Е.А., Рычков Д.А., Малыгин А.А. // ЖПХ. 2007. Т. 80. Вып. 3. С. 463; Rychkov A.A., Trifonov S.A., Kuznetsov A.E., Sosnov E.A., Rychkov D.A., Malygin A.A. // Russ. J. Appl. Chem. 2007. Vol. 80. N 3. P. 461. doi 10.1134/S1070427207030214
17. Рычков А.А., Рычков Д.А., Дергачев В.Ф., Кузнецов А.Е. Пат. 2477540 (2013) Россия // Изобретения. Полез-ные модели. 2013. № 7.
18. Трифонов С.А., Соснов Е.А., Малыгин А.А. // ЖПХ. 2004. Т. 77. Вып. 11. С. 1872; Trifonov S.A., Sosnov E.A., Malygin A.A. // Russ. J. Appl. Chem. 2004. Vol. 77. N 11. P. 1854. doi 10.1007/s11167-005-0175-5

18. Lobanov V.V., Chuiko A.A. // *Physical Chemistry of Surfaces*. 2001. N 4–6. P.6.
19. Kao K., Хуанг В. Перенос электронов в твердых телах: Электрические свойства органических полупроводников. М.: Мир, 1984. Ч. 1. 350 с.; Kao K.C., Hwang W. *Electrical Transport in Solids, with Particular Reference to Organic Semiconductors*. Oxford: Pergamon Press, 1981. 663 p.
20. Meunier M., Quirke N., Aslanides A. // *J. Chem. Phys.* 2001. Vol. 115. N 6. P. 2876. doi 10.1063/1.1385160
21. Ничуговский Г.Ф. Определение влажности химических веществ. Л.: Химия, 1977. 200 с.
22. Новиков Г.К. // *Вестн. ИргТУ*. 2003. № 3–4 (15–16). С. 93.
23. Рыщенко И.М., Русинов А.И., Блинков Н.А. // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2015. Т. 5. № 6 (77). С. 29. doi 10.15587/1729-4061.2015.51359
24. Четверкина Л.В., Хохлов П.С., Миронов В.Ф. // *Усп. хим.* 1992. Т. 61. № 10. С. 1839; Chvertkina L.V., Khoklov P.S., Mironov V.F. // *Russ. Chem. Rev.* 1992. Vol. 61. N 10. P. 1009. doi 10.1070/RC1992v-061n10ABEH001013
25. Новиков Г.И., Маринова Л.А., Яглов В.Н. // *ЖФХ*. 1971. Т. 45. № 2. С. 479; Novikov G.I., Marinova L.A., Yaglov V.N. // *Russ. J. Phys. Chem. USSR*. 1971. Vol. 45. N 2. P. 268.
26. Волков А.И., Комшилова О.Н., Новиков Г.И., Яглов В.Н. // *Хим. и хим. технол. Минск: Вышэйшая школа*, 1982. Вып. 17. С. 34.
27. Волков А.И., Яглов В.Н. // *Хим. и хим. технол. Минск: Вышэйшая школа*, 1977. Вып. 12. С. 17.
28. Дьякова А.К., Трифонов С.А., Соснов Е.А., Малыгин А.А. // *ЖПХ*. 2009. Т. 82. Вып. 4. С. 628; D'yakova A.K., Trifonov S.A., Sosnov E.A., Malygin A.A. // *Russ. J. Appl. Chem.* 2009. Vol. 82. N 4. P. 622. doi 10.1134/S107042720904017X
29. Simmons J.G., Tam M.C. // *Phys. Rev. (B)*. 1973. Vol. 7. N 8. P. 3706. doi 10.1103/PhysRevB.7.3706
30. Рычков А.А., Кузнецов А.Е., Иванов В.А. // *Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения*. 2015. Т. 15. № 2. С. 96.

Effect of Composition and Structure of Elementoxide Nanostructures Attached to Polyethylene Film Surface on Electret Characteristics Polymer

A.S. Tsipanova^a, E.A. Sosnov^{a,*}, A.E. Kuznetsov^b, A.A. Rychkov^b, and A.A. Malygin^a

^a St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University), St. Petersburg, 190013 Russia

^b Herzen State Pedagogical University of Russia, St. Petersburg, 191186 Russia

*e-mail: sosnov@lti-gti.ru

Received April 27, 2021; revised April 27, 2021; accepted May 11, 2021

On the surface of high-pressure polyethylene films by the molecular layering method by treating the polymer in a given sequence with TiCl_4 , POCl_3 and H_2O vapors, two-component elemental nanostructures of different compositions and with different mutual arrangement of phosphorus and titanium oxide groups were synthesized. Using atomic force microscopy in combination with method of thermally stimulated relaxation of the surface potential, it was shown that in two-component systems the sequence of formation of element-oxide structures has a significant effect on the stability of the polyethylene electret's properties.

Keywords: molecular layering, high-pressure polyethylene, surface, multicomponent oxide nanostructures, corona electrets