А. С. Викторович, Б. А. Тазенков, Д. Э. Темнов

УТОЧНЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ И НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ПЛЕНОЧНЫХ И ВОЛОКНИСТЫХ ЭЛЕКТРЕТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ МЕТОДАМИ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ И РЕФРАКТОМЕТРИИ

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 08-02-90051- Бел-а.

Впервые выполнено сравнительное комплексное исследование молекулярной и надмолекулярной структуры вололкнитов и пленок на основе полиэтилена низкой плотности оптическими методами: методом ИК-спектроскопии и рефрактометрии, что позволило устранить имевшиеся в старых работах противоречия, относящиеся к волокнитам и пленкам на основе ПЭВД. Отдельные тонкие волокна (5 мкм) волокнитов являются высококристалличными неразветвленными линейными полимерами со структурой вытянутых цепей. Катализаторами образования аморфной фазы и носителей заряда (отрицательно заряженных вакансий протонов в цепях) являются молекулы воды. Высокая стабильность электретного состояния волокнитов по сравнению с пленками обусловлена их высоким удельным сопротивлением, которое связано с ограниченной возможностью проникновения воды в кристаллическую фазу полимера.

A. Victorovitch, B. Tazenkov, D. Temnov

THE SPECIFICATION OF MOLECULAR AND SECONDARY MOLECULAR STRUCTURE OF MEMBRANOUS AND FIBROUS LOW-DENSITY POLYETHYLENE ELECTRETS BY INFRARED SPECTROSCOPY AND REFRACTOMETRY

A comparative complex investigation of molecular and secondary molecular structure of low-density polyethylene fibroids (fibers) and films has been described, the investigation was carried out by optical methods: infrared spectroscopy and refractometry. This allowed to eliminate contradictions of the previous research fibroids and films. Single thin fibers (5 mkm) are high crystalline non-branched linear polymers and have elongate-chain structure. The catalysts for formation of an amorphous phase and negatively charged proton vacancies in chains are molecules of water. The high electret condition stability of fibroids in comparison with films is caused by their high specific resistance which is the result of the limited water possibility to enter the crystalline phase of polymer.

Волокнистые электреты на основе полиэтилена высокого давления (ПЭВД), получили применение в фильтрах тонкой очистки воздуха для органов дыхания. Это оказалось возможным вследствие высокой плотности стабильного электретного заряда (порядка 10^{-4} Kл/м²) волокнитов, изготовленных методом дискретного аэродинамического формования последовательности коротких волокон из расплава полимера при аномально высокой температуре в выходной зоне и в распыляющей головке — около 360–400 °C (технология melt-blowing) [1–2].

В результате сравнительного исследования термостимулированной релаксации потенциала и люминесценции (методы ТСРП, ТСЛ) установлено, что стабильность волокнистых электретов существенно выше, чем пленочных [1–5]. Разработчики технологии волокнитов [1–3] связывают стабильность волокнистых электретов с более высокой по сравнению с пленками концентрацией дефектов в структуре полимерных цепей: групп, содержащих кислород (карбонильные, эфирные), групп, связанных с нарушением молекулярной структуры (винильные, винилиденовые, виниленовые), с включениями последовательностей TGGT и т. п. в регулярные последовательности TTTT плоского зигзага. По мнению разработчиков, перечисленные дефекты возникают вследствие частичной деструкции и аморфизации полимера при высоких температурах в выходной зоне цилиндра экструзера.

В пользу нарушения надмолекулярной структуры (аморфизации) приводится существенное увеличение (в несколько раз) показателя текучести расплава (ПТР), получаемого из волокнитов, по сравнению с расплавом исходного материала (гранулы ПЭВД, марка 15803-20, Россия). Такая версия не согласуется, однако, с информацией, имеющейся в официальных каталогах [6–7] и в других источниках [8–9], согласно которой ПТР ПЭВД возрастает не при снижении, а при увеличении степени кристалличности полимера, которая, в свою очередь, возрастает при (не чрезмерном, приводящем к олигомеризации) снижении молекулярной массы цепи полимера.

В противоположность этому [1–3] в публикациях [10–11] сообщается, что еще в первых работах, относящихся к melt-blowing-технологии, было установлено, что этим методом возможно изготовление только коротких (несколько миллиметров) волокон, так как при попытке получения более длинных волокон происходит закупорка капилляров вследствие кристаллизации. В результате анализа экспериментальных данных авторы [10–11] пришли к выводу о том, что при использовании технологий, близких к melt-blowing, формируются «усы» со структурой кристаллов вытянутых цепей (КВЦ).

Из вышеизложенного следует, что имеющаяся информация о структуре волокнитов является противоречивой и для разрешения противоречий требуется дальнейшее исследование. В данной работе приводятся и объясняются результаты такого исследования.

Для обеспечения возможности применения оптических методов из волокнитов прессовались пленки. Технологические режимы для пленок из волокнитов и пленок были одинаковыми. Исходные гранулы у волокнитов и пленок одни и те же (ПЭВД, марка 15803-20, Россия).

Согласно работам [1–2] стабильность волокнистых электретов увеличивается при уменьшении диаметра волокон. Практическое применение получили лишь волокниты с диаметром волокна порядка 5 мкм. В связи с этим исследовалась структура волокнитов с диаметром волокна 5 и 70 мкм. Исследовались волокниты, изготовленные в г. Гомеле (Беларусь), диаметрами 5 мкм, 40 мкм и 70 мкм и два вида пленок: коммерческие (предназначенные для теплиц, ООО «Пластполимер», рукавная пленка шириной 1,5 м) и сваренные в КГТУ (г. Казань) из гранул (ПЭ 1583-020, формат А-4) толщиной 60–200 мкм.

Для получения ИК-спектров волокнитов использовались две методики, позволяющие снизить рассеяние: 1) метод иммерсионных сред; 2) метод подплава.

В методе подплава волокнит складывается в несколько слоев, после чего нагревается или до температуры плавления аморфной фазы, что позволяет получить прозрачную пленку и исследовать ее, не разрушая структуру, но избежав рассеяния (РГПУ им. А. И. Герцена) либо выше температуры плавления (КГТУ, г. Казань, 170 °С). Принципиальной разницы в спектрах нет. Для определения интенсивности полос использовался метод с применением базовой линии, корректность которого обоснована в работе [12].

Измерение показателя преломления на рефрактометре Аббе впервые реализовано на пленках полимеров в проходящем свете. Согласно инструкции — только в отраженном свете. Однако в этом случае имеем границу тень—полутень, тогда как в проходящем — тень—свет. Это позволяет гарантировать четыре значащие цифры.

По измеренной величине n вычислялась плотность полимера ρ (г/см³) с использованием формулы Лоренца—Лоренца [14]:

$$R\rho = \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right)\mu,\tag{1}$$

где R — рефракция, см³/моль; μ — молекулярная масса, г/моль; ρ — плотность, г/см³.

В качестве молекулы берется группа CH_2 , $\mu(CH_2) = 14,03$ г/моль [15].

Для проверки корректности использования формулы (1) для определения плотности плотность измерялась дополнительно стандартным методом [13]. В этом случае подбирали раствор этилового спирта в воде с плотностью, равной плотности пленки. Плотность раствора измеряли ареометром. Во всех случаях измеренная и вычисленная плотности совпадали. Таким образом, наши измерения подтвердили данные, приведенные в работе [14].

Далее вычислялась степень кристалличности по массе

$$\eta = \frac{\rho_{\kappa p}}{\rho} \frac{\rho - \rho_{aM}}{\rho_{\kappa p} - \rho_{aM}}, \qquad (2)$$

где $\rho_{\kappa p} = 1 \Gamma / c M^3$, $\rho_{aM} = 0,84 \Gamma / c M^3$ [14, 15].

Технология изготовления пленок гарантировала отсутствие анизотропии, что необходимо.

Для измерения показателя преломления пленки на рефрактометре Аббе использовалась иммерсионная жидкость с показателем преломления большим, чем у пленки: альфа-бромнафтолин (n = 1,66) или стирол (n = 1,54).

На рис. 1–3 приведены типичные ИК-спектры пропускания: пленки из гранул (рис. 1), пленки из волокнита (диаметр исходных волокон 70 мкм) (рис. 2), пленки из волокнита (диаметр исходных волокон 5 мкм) (рис. 3):



Рис. 1. Пленка на основе ПЭНП, 185 мкм, 1400–400 см $^{-1}$



Рис. 2. Волокнит на основе ПЭНП 70 мкм, сплавленный, 173 мкм, 1400–400 см $^{-1}$



Рис. 3. Волокнит на основе ПЭНП 5 мкм, сплавленный, 90 мкм, 1400–400 см⁻¹

В табл. 1 приведены измеренные коэффициенты поглощения информативных колебательных полос в пленке из гранул и в пленке из волокнита.

Τ	аблииа	1

Пленка ПЭНП	, 185 мкм	Волокнит в виде пленки (из волокон 5 мкм)		
Волновое число, см ⁻¹	α	Волновое число, см ⁻¹	α	
1097	4,7	1097	13,3	
1083	12	1083	8,0	
910	2,0	910	9,8	
890	5,8	890	3	

В табл. 2 для этих же пленок приведены измеренные показатели преломления, значения плотности и степени кристалличности.

Таблица 2

Результаты измерений	Пленка	Волокнит
Показатель преломления, n	1,515	1,55
Плотность, г/см	0,916	0,97
Степень кристалличности	0,52	0,84

Из этих данных (рис. 1–3, табл. 1–2) можно сделать достаточно определенные выводы.

• Степень кристалличности пленки № 3 выше степени кристалличности пленки № 1 в 1,6 раза.

• Содержание аморфной фазы в пленке № 3 ниже, чем в пленке № 1 примерно в три раза. (1376, 1368, 1354, 1303 см⁻¹).

• В согласии с данными работы [16] полосы 2016 и 1894 см⁻¹ следует трактовать как полосы деформационных колебаний гидроксония OH₃⁺.

• Подтверждена предложенная в работах [10–11] физическая модель высококристаллического волокна со сравнительно короткими линейными цепями в структуре КВЦ.

• Подтверждена физическая модель полос 1376–1303 см⁻¹ как полос аморфной фазы, связанных с боковыми ветвями и включениями TGGT в цепях полимера [18].

• Из синхронного резкого снижения содержания групп, содержащих ОН и групп OH₃⁺ и содержания аморфной фазы в волокнитах следует подтверждение общеизвестного факта: молекулы воды проникают только в аморфную фазу полимера. Можно сказать и обратное: при температуре ниже температуры плавления кристаллов аморфная фаза формируется только при наличии в полимере молекул воды.

Согласно физической модели полиэлектролитов [16, 17] перенос заряда в электретах на основе ПЭВД осуществляется отрицательно заряженными вакансиями протонов, противоионами которых являются ионы гидроксония OH₃⁺.

В состоянии теплового равновесия полимер является электронейтральным и, следовательно, концентрация в ловушках отрицательных носителей заряда достаточна для их обнаружения в колебательном спектре.

В этом случае наибольшее значение приобретает сравнение ИК-спектров пленок, изготовленных из гранул, со спектрами пленок, изготовленных из волокнитов, поскольку в последних отсутствуют мешающие полосы, связанные с посторонними включениями, содержащимися в композитных пленках. Такое различие замечено нами в полосах 1090–1080см⁻¹ и 910–890см⁻¹. На рис. 1–3 видно, что уменьшение содержания противоионов сопровождается перераспределением интенсивностей: происходит снижение интенсивности полос 890 и 1080 см⁻¹ при синхронном увеличении интенсивности полос 1090 и 910 см⁻¹. Можно предположить, что полосы 890 и 1080 см⁻¹ связаны с дефектами, захватывающими отрицательно заряженные вакансии протонов (например, концевые группы –CH₂–CH₂⁻–), а полосы 1090 и 910 см⁻¹ — с известными нейтральными концевыми группами –CH=CH₂, потерявшими при захвате протона молекулу H₂.

Таким образом установлено, что высокая стабильность волокнистых электретов реализуется вследствие снижения содержания воды в полимере. В этом случае формируются короткие линейные цепи в структуре КВЦ при низком содержании аморфной фазы и высоком удельном сопротивлении полимера.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Гольдаде В. А., Макаревич А. В., Пинчук Л. С., Сиканевич А. В., Чернорубашкин А. И. Полимерные волокна MELT-BLOWN материалы. Гомель.

2. Кравцов А. Г., Гольдаде В. А., Зотов С. В. Полимерные электретные фильтроматериалы для защиты органов дыхания. Гомель, 2003.

3. Гороховатский Ю. А., Кувшинова О. В., Петров Н. С., Масленникова М. С. Исследование melt-blown волокнитов на основе полипропилена методами термоактивационной спектроскопии // Электрическая изоляция—2002: Труды Третьей международной конференции. СПб., 2002. С. 60–62.

4. *Gorokhovatsky Y. A., Temnov Dmitriy E., Kozhevnikova N.* Electret properties of fiber polymer materials on the polypropylene basis // III international conference on Advances In Processing, Testing and Application of Dielectric Materials (APTADM 2007), September, 26–28, 2007. Wrocław, Poland. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2007. P. 191–193.

5. Гороховатский Ю. А., Викторович А. С., Темнов Д. Э., Тазенков Б. А., Анискина Л. Б., Чистякова О. В. ИК-спектроскопия электретов на основе полиэтилена и полипропилена // Известия РГПУ им. А. И. Герцена: Научный журнал. Физика. СПб., 2006. № 6(15). С. 69–75.

6. Применение полиолефинов, полистиролов, фторопластов поливинилацетатных пластиков: Каталог / Под ред. Г. Д. Мясникова. Л., 1990.

7. Каменев Е. И., Мясников Г. Д., Платонов М. П. Применение пластических масс: Справочник. Л., 1985.

8. Сефтон М., Чапг К. Структурный анализ диффузным методом бутаден-стирольных блок-сополимеров и полиэтилена // Новейшие инструментальные методы исследования структуры полимеров / Под ред. Дж. Кенинга / Пер. с англ. М., 1982.

9. Энциклопедия полимеров: В 3 т. М., 1972-177.

10. Марихин В. А., Мясникова Л. П. Надмолекулярная структура полимеров, Л., 1977.

11. Бартенев Г. М., Френкель С. Я. Физика полимеров. Л., 1990.

12. Определение интенсивности колебательных полос в полимерных электретах / Л. Б. Анискина, А. С. Викторович, Б. А. Тазенков / Труды научной конференции «Физика диэлектриков 2008».

13. Ребек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров: В двух частях / Пер. с англ. М., 1983.

14. Виноградов Б. А., Перепелкин К. Е., Мещерякова Г. П. Действие лазерного излучения на полимерные материалы. Научные основы лазерного воздействия на полимерные диэлектрики: В 2 т. Кн. 1. СПб., 2006.

15. Вундерлих Б. Физика макромолекул: В 3 т. Т. 1. Кристаллическая структура, морфология, дефекты / Пер. с англ. М., 1976.

ФИЗИКА

16. Иденефикация колебательных полос гидроксония 1984 и 2016 см⁻¹ в чистых и композитных пленках полиэтилена низкой плотности / Л. Б Анискина, А. С. Викторович, И. Ю. Гороховатский и др. / Труды научной конференции «Физика диэлектриков 2008». 17. Бордовский Г. А., Гороховатский И. Ю., Тазенков Б. А. Исследование стабильности электретного состояния в композитных пленках на основе ПЭВД с различным содержанием белой сажи // Труды научной конференции «Физика диэлектриков 2008». 18. Инфракрасная спектроскопия полимеров / Под ред. И. Деханта / Пер. с нем. М.,

1976.