Ю. А. Гороховатский, Л. Б. Анискина, А. С. Викторович, И. Ю. Гороховатский, Е. А. Карулина, Б. А. Тазенков, Д. Э. Темнов, О. В. Чистякова

ПРОЯВЛЕНИЕ СПИН-ОРБИТАЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРАХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ — ВОЛОКНИСТЫХ И ПЛЕНОЧНЫХ ЭЛЕКТРЕТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА И ПОЛИЭТИЛЕНА

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

С целью разработки методики идентификации заряженных комплексов, ответственных за величину удельной электропроводности полипропилена (ПП) и полиэтилена (ПЭ), выполнено комплексное сравнительное экспериментальное исследование изотропных толстых (100...300 мкм) пленок ПП, изготовленных путем сплавления волокнитов (тип I) и гранул (тип II) под давлением при температуре, близкой к температуре плавления полимера, а также коммерческих двухосноориентированных пленок (тип III). Измерялись: ИКспектры пропускания в диапазоне 4200 см^{-1} ... 400 см^{-1} ; показатели преломления п_л²⁰ и плотности пленок стандартными методами. Предполагается, что носителями тока в ПП являются вакансии протонов и гидридионов в полимерных цепях, возникающие при взаимодействии молекул воды, выполняющих функцию катализатора, с полимером. Заряженные комплексы возникают при взаимодействии носителей тока с молекулами H₂O, O₂ и H₂, растворенными в полимере, а также со структурными дефектами, являющимися центрами прилипания («ловушками») носителей тока. Приведено экспериментальное доказательство полиэлектролитной структуры полимера, которая формируется в самом технологическом процессе получения и переработки полимера. В результате предложена физическая модель формирования вытянутых цепей в полимере: вытягивание цепи является следствием ее полиэлектролитной структуры.

Ключевые слова: композитные полимеры, электретное состояние, термостимулированная релаксация потенциала, ИК-спектроскопия, изотропные пленки, полипропилен, полиэтилен, ПЭВО-полиэтилен высокого давления, волокниты, заряженные комплексы, полиэлектролитная структура.

Yu. Gorokhvatskiy, L. Aniskina, A. Viktorovich, I. Gorokhovatskiy, E. Karulina, B. Tazenkov, D. Temnov, O. Chistyakova

DEMONSTRATION OF SPIN-ORBITAL INTERACTION OF VIBRATION SPECTRUM OF POLYELECTROLYTE OF FIBER AND FILMS BASED ELECTRETS ON THE BASIS OF POLYPROPYLENE AND POLYETHYLENE

In order to develop methodology of identification of charged complexes that are responsible for the value of conductivity of polypropylene (PP) and polyethylene (PE), a complex comparative experimental research of thick (100–300 mcm) isotropic films of PP made by fusion of fiber-reinforced films (type I) and granules (type II) under pressure with temperature set close to melting temperature of polymer material and commercial double axis oriented films (type III) has been performed. The transmission IR spectrum in the range 4200 sm⁻¹...400 sm⁻¹; refractive index n_d^{20} and density of films using standard methods have been measured. It is assumed that current carriers in PP are proton vacancies and hydride ions in polymer chains that appear in the course of interaction of water molecules (that play the role of a catalyst) with polymer material. Charged complexes appear in the course of in-

teraction of current carriers with molecules H_2O,O_2,H_2 that are diluted in polymer as well as with structural defects that are centers of adhesion ("traps") of current carriers. An experimental evidence of a polyelectrolyte structure of polymer material that is formed in the course of technological process of getting and processing of polymer material has been given. As a result, a physical model of forming of oblong chains in polymer is ssuggested, that is – stretching of chain appear to be a consequence of its polyelectrolyte structure.

Key words: composite polymers, electret state, thermally stimulated relaxation of superficial potential, IR-spectroscopy, isotropic films, polypropylene, polyethylene, LDPE-law density polyethylene, fiber-reinforced films, charged complexes, polyelectrolyte structure.

Полимерные диэлектрики полиэтилен (ПЭ) и полипропилен (ПП) широко используются в качестве электроизоляционных материалов, в том числе в конденсаторах. В последние годы эти полимеры получили практическое применение и в качестве активных диэлектриков, которыми являются волокнистые электреты — волокниты [32], использующиеся в фильтрах тонкой очистки [9; 22].

В работах, выполненных в Беларуси [9; 22] и в России на кафедре общей и экспериментальной физики РГПУ им. А. И. Герцена [12; 13; 20; 21], установлено, что стабильность волокнистых электретов существенно выше стабильности пленочных электретов.

В работах [1; 5] экспериментально установлено, что релаксация потенциала пленочных электретов на основе ПП и ПЭ непосредственно связана с их электропроводностью, т. е. является максвелловской: время релаксации $\tau = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{\sigma}$, (c), где $\varepsilon \varepsilon_0$ — диэлектрическая проницаемость (Φ /м), σ — удельная электропроводность ($Om^{-1} \cdot m^{-1}$). В работах [1; 5; 10; 11] сделано предположение о том, что удельная электропроводность зависит от содержания воды, и о том, что вода является катализатором. В работе [2] высказано предположение, что носителями заряда в ПЭ являются отрицательно заряженные вакансии протонов в полимерных цепях. Однако в этих работах в ИК-спектре ПЭ полосы, связанные с носителями заряда, не были идентифицированы. В статье [8] установлено, что снижение удельной электропроводности в волокнитах и композитных материалах обусловлено двумя взаимосвязанными причинами: уменьшением содержания молекул воды и повышением степени кристалличности, а также подтверждено предположение о высокой степени кристалличности волокнитов, которое обсуждалось ранее в [7; 24]. В этих работах не была, однако, предложена физическая модель формирования кристаллов при температуре порядка 370 °C, существенно превосходящая температуру плавления ПЭ (~120 °C) и ПП (~170 °C).

Цель настоящей работы: разработка методики идентификации заряженных центров в ПЭ и ПП; разработка физической модели, объясняющей формирование высококристаллических волокнитов при температуре, существенно превосходящей температуру плавления полимера.

В данной работе исследовались изотропные толстые (200...300 мкм) пленки ПЭ и ПП, изготовленные путем сплавления волокнитов (тип 1) и гранул (тип II) под давлением при температуре, близкой к температуре плавления полимера [1], а также коммерческие двухосноориентированные пленки (тип III). Параметры исследовавшихся пленок приведены в табл. 1. На этих пленках измерялись ИК-спектры пропускания в диапазоне 4200... 400 см⁻¹.

С целью сравнения пленок по плотности и по содержанию дефектов была разработана методика количественной обработки ИК-спектров с определением интенсивности (коэффициента поглощения) полос с использованием базовой линии [3].

Кроме того, в работе измерялись показатели преломления и плотности пленок ПЭ и ПП стандартными методами [28]. Плотность пленок определялась двумя методами: методом рефрактометрии с использованием соотношения Лорентц—Лоренца и пикнометрическим методом. Плотности пленок, приведенные в табл. 1, получены двумя методами. Оба метода дают одинаковые значения плотности для одной и той же пленки. В табл. 1 также приведены параметры пленок, изготовленных различными способами.

Таблица 1

Тип пленки	Пленка из волокни- та (тип I)	Пленка из гранул (тип II)	Коммерческая пленка (тип III)	
Толщина, мкм	229	303	180	
Показатель прелом- ления, n_D^{20}	1,521	1,510	1,510	
ρ, плотность, г/см ³	0,920	0,903	0,903	
η, степень кристал- личности (по массе)	0,795	0,613	0,613	

Неточность при определении оптической плотности полосы вносят интерференция и анизотропия пленок. Последнее связано с тем, что в спектрофотометрах с дифракционными решетками имеет место поляризация света. Использование толстых анизотропных (или двухосноориентированных) пленок позволило существенно снизить упомянутые помехи.

При идентификации колебательных полос необходима информация о типе полосы, связанная с ее поляризацией. В связи с этим были получены ИКспектры пропускания пленок в поляризованном свете на высокоориентированных пленках. В качестве поляризаторов использовались полированные пластинки высокоомного кремния. Полученные спектры приведены на рис. 1 и 2.



Рис. 2. ИК-спектр ПП пленки толщиной 15 мкм, снятый в поляризованном свете (вектор Е перпендикулярен оси вытяжки пленки), в диапазоне: $a - 4200 - 1200 \text{ см}^{-1}; \delta - 1400 - 400 \text{ см}^{-1}$

Информация о типе каждой полосы приведена в табл. 2: символ \perp означает колебания, перпендикулярные полимерной цепи, символ \parallel означает колебания вдоль цепи. Полученные нами результаты полностью совпадают с данны-

ми, приведенными в обзоре [19], синонимами символов \perp и \parallel являются символы σ и π соответственно.

В табл. 2 приведены измеренные коэффициенты поглощения α_1 , α_2 и α_3 для пленок ПП типа I, II и III соответственно, а также отнесение колебательных полос.

Полученные спектры пропускания полос для пленок типа I и типа II приведены на рис. 3 и 4. Спектры пропускания пленок типа III не отличаются от пленок типа II.



Рис. 3. ИК-спектр ПП пленки толщиной 303 мкм, приготовленной из гранул, в диапазоне 4200–1200 см⁻¹



Рис. 4. ИК-спектр ПП пленки толщиной 303 мкм, приготовленной из гранул, в диапазоне 1400–800 см⁻¹



Рис. 5. ИК-спектры ПП пленки толщиной 229 мкм, приготовленной из волокнита, в диапазоне 4200–1200 см⁻¹



Рис. 6. ИК-спектры ПП пленки толщиной 229 мкм, приготовленной из волокнита, в диапазоне 1400–800 см⁻¹

Таблица .	2
-----------	---

	Номер	Волно-	Отнесе			Коэффиі	циент пог	лощения	[
По- лосы	комп- лекса	вое число, см ⁻¹	ние	Тип	α ₁ , см ⁻¹	α ₂ , cm ⁻¹	α ₃ , cm ⁻¹	α_1/α_2	α_1/α_3
1	2	4060	$\nu(\text{H-H})^+$		12,7	17,1		0,74	
2	1	3813		\perp				0,65	
	2		$\nu(OH)^+$		3,52	4,90			
3		3753		\perp					
4		3693							
	2		$\nu(\text{H-H})^+$						
5		3630		\perp					

-		1								
Howen		Волно-			Коэффициент поглощения					
По- лосы	комп- лекса	вое число, см ⁻¹	Отнесе- ние	Тип	$\alpha_1, \\ cm^{-1}$	α ₂ , cm ⁻¹	$\alpha_3, \ cm^{-1}$	α_1/α_2	α_1/α_3	
6		3410	$\nu(OH)^+$	\perp	6,37	7,15		0,89		
7	3	3340	$\nu(OH)^+$	I	8,2	9,2		0.89		
8		3185	$v(OH)^+$		12,2	14,4		0,74		
	3				, i					
9		3130	$\nu(OH)^+$	\perp	10,0	11,8		0,85		
10	5	3025	ν(CH) ⁻	\perp						
11	1	2739	$\nu(CH)^+$							
12	обер-	2723	2δ(CH ₃)	L	65,0	63,65		1,02		
	тон		(-)							
13		1895	$v(0=0)^{+}$	\perp	1,83	2,16		0,87		
	4	1000		\perp						
14		1830	$\nu(O=O)^{+}$							
15	6	1640	ν (C=C)	\perp	7,5	2,6		2,9		
16		1330	v(O-O) ⁻	\perp	15,2	19,4	22,3	0,81	0,6	
	5									
17	9	1303	v(C-C) ⁻		39,6	45,4	52,6	0,87	0,75	
18	8	1256	$\nu(C-C)^+$		43,7	36,1		1,21		
19		1220	$\nu(C^{+\delta}-C^{-\delta})$	\perp						
	10				14,0	13,7	13,6	1,02	1,03	
20		1205		\perp						
21	5	1104	v(0-0) ⁻	\perp	26,0	28,3	32,8	0,90	0,76	
22	7	905	δ(CH ₂)		41,4	41,4	58,0	0,71	0,6	
23	6	890	$\delta(CH_2)$		18.0	2.7		6.7		

Проявление спин-орбитального взаимодействия...

На спектрах, приведенных на рис. 3 и 4, видно, что колебательные полосы, связанные с наличием воды, например, полосы 6, 7 и 8, 9 являются дублетами. Ранее в работе [4] было установлено проявление спин-орбитального взаимодействия в колебательном спектре ПЭ, которое приводит к образованию дублетов, связанных с группами CH₂. В этих нейтральных группах CH₂ не содержится избыточный заряд, величина невозмущенного спин-орбитального расщепления составляет 16 и 43 см⁻¹. В данной работе эта идея получила дальнейшее развитие. Учтено, что расщепление зависит от зарядового состояния комплекса, кроме того, учтено расщепление в атоме кислорода О и в анионе O⁻. В работе показано, что мультиплетная структура атомов и ионов углерода и кислорода прослеживается в структуре колебательных полос групп –CH, –(CH)[±], C-OH, (C-OH)[±], (CO₂)[±] и др. при частотах, согласующихся с известными данными о колебательных частотах упомянутых групп, регистрируемых в низкотемпературной плазме.

В табл. 3 приведены данные о мультиплетах тонкой структуры основного электронного состояния атомов и ионов углерода и кислорода [25, с. 68, 500; 30, с. 254–259, 302; 33]. У ионов С⁻ и О⁺ электронная структура аналогична структуре атома азота, у которого в основном электронном состоянии нет орбитального момента.

Терм основного	Метастабильный	Энергия в	озбуждения	Радиационное	
состояния	уровень	см ⁻¹	эВ	время жизни, с	
C	$2^{3}P_{1}$	16,4	0,0020	1,3·10 ⁷	
$2^{3}P_{0}$	$2^{3}P_{2}$	43,4 0,0064		$3,7.10^{6}$	
$\frac{C^{+}}{2^{3}P_{\frac{1}{2}}}$	$2^{3}P_{\frac{3}{2}}$	63,4	0,0079	4.10^{5}	
0	$2^{3}P_{1}$	158,3	0,0196		
$2^{3}P_{2}$	$2^{3}P_{0}$	227,0	0,028		
$\begin{array}{c} 0^{-} \\ 2^{2}P_{3/2} \end{array}$	$2^{2}P_{\frac{1}{2}}$	225,8	0,028		

В табл. 4 приведены частоты нейтральных и заряженных групп [38, с. 98, 148].

Ί	аб)	านนุ	a 4
		,	

Таблииа 3

Группы	СН	CH^+	CH	H ₂	O_2^{+}	O ₂	O_2^-	OH	OH	OH^+
Колеба-										
тельные	2858 5	2730	3025	4401	1904	1580	1000	3738	3700	3113
кванты, см ⁻¹	2030,5	2137	3023	4401	1704	1580	1070	5750	5700	5115

В данной работе идентификация заряженных групп осуществлена благодаря тому, что спин-орбитальное расщепление в ионе C⁺ существенно отличается от расщепления в нейтральном атоме C и ионе C⁻. Например, в упомянутых дублетах 6, 7 и 8, 9, а также в дублетах 2, 3 и 4, 5 величина расщепления составляет около 63 см⁻¹, что позволяет связать эти дублеты с валентными колебанииями группы OH⁺ молекул воды, образующих квазимолекулярные комплексы с положительно заряженными вакансиями гидридионов (H⁻) (комплексы 1, 3 и 4 в табл. 5). В табл. 5 приведены возможные квазимолекулярные комплексы в ПП.

На рис. 3 и 4 приведена обнаруженная нами полоса 4060 см⁻¹, которую мы идентифицируем как квазимолекулярный комплекс молекулы водорода H₂ с вакансией гидридиона (H⁻) (комплекс 2 в табл. 5). Отметим, что в этом комплексе C⁺ является пятикоординированным. Такая координация C⁺ получила признание и широко используется в современной органической химии, в том числе в химии полимеров [29].

В ИК-спектрах, приведенных на рис. 3 и 4, прослеживается также повторяемость дублетов через определенные интервалы частот, согласующиеся с мультиплетной структурой атома кислорода О и иона О⁻. Например, интервал между дублетами 6, 7 и 8, 9 приблизительно равен 110 см⁻¹. Полоса 13 (1895 см⁻¹) и полоса 14 (1830 см⁻¹) образуют дублет с величи-

Полоса 13 (1895 см⁻¹) и полоса 14 (1830 см⁻¹) образуют дублет с величиной расщепления примерно 65 см⁻¹. Частота 1895 см⁻¹ практически совпадает с частотой O_2^+ (табл. 4) и может быть связана с молекулярным комплексом 4 (табл. 5). Таким образом, в квазимолекулярном комплексе 4 колебательная частота соответствует иону O_2^+ , а дублетное расщепление соответствует расщеплению С⁺. Это означает, что в таком комплексе имеет место динамическое равновесие между элементами групп.

Номер комплекса	Комплекс	Номер комплекса	Комплекс
1		6	
1	CH CH	0	CH ₂ C
2	+	7	
	——————————————————————————————————————		$\stackrel{\mathrm{H}}{=} \stackrel{\mathrm{C}}{=} \operatorname{CH}_2$
3	, <u>+</u>	8	
	$\begin{array}{c c} CH_3 \\ \hline \\ \hline \\ C \\ \hline \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\$		$ \begin{array}{c} +\delta \\ CH_{3} \\ \\ -\delta \end{array} CH -\delta $
4	r	9	
	$\begin{array}{c c} CH_3 \\ \hline \\ C \\ \hline \\ \\ O_2 \\ \hline \\ \\ O_2 \\ \hline \\ \\ \end{array}$		C ↓ C ↓ C ↓ C ↓ −_ +
5		10	
	$\begin{array}{c c} & CH_3 \\ & & \\ & & \\ \hline \\ & & C \end{array}$		СН ₃ +δ CH ₂ CH

Комплексы и группы в полипропилене

Таблица 5

Спин-орбитальное расщепление в атоме О проявляется в полосах 21 (комплекс 5) и 16 (комплекс 5). В этом случае интервал между частотами полос 226 см⁻¹ практически совпадает с мультиплетной структурой O_2^- .

Из данных табл. 2 следует, что в большинстве приведенных полос коэффициенты поглощения групп, связанных с заряженными комплексами в пленках, изготовленных из волокнита (тип I), заметно ниже (в 1,3 раза), чем в пленках типа II и III. Таким образом, экспериментально установлено, что содержание молекул воды и кислорода в волокните существенно ниже. Этот факт подтверждает более высокую степень кристалличности у волокнитов по сравнению с обычными пленками (табл. 1).

Практическое значение имеет также установление экспериментального факта: интенсивности полос регулярности 2723 и 1220 см⁻¹ прямо пропорциональны плотности полимера и, следовательно, эти полосы могут использоваться в качестве внутреннего стандарта, а также при определении плотности пленки без ее разрушения.

Полоса 12 (2723 см⁻¹) отнесена к обертону δ_s (CH₃), полоса 19 (2020 см⁻¹) идентифицирована, как v(C^{+δ}-C^{-δ}), где C^{+δ} является двоичным атомом C, а C^{-δ} является третичным атомом C в регулярной цепи полимера. Полоса 23, всегда присутствующая в ПЭ типа I, приводится нами впервые по той причине, что ее интенсивность во много (примерно в 6,7) раз выше, чем в пленках типа II и III. Эту полосу мы идентифицируем, как δ (CH₂) в винилиденовой группе (комплекс 6 в табл. 5). Такую идентификацию подтверждает существенное возрастание интенсивности полосы 15 (1640 см⁻¹) в пленке типа I по сравнению с пленками II и III. Эта полоса связана с колебаниями v(C=C). Такие группы образуются в технологическом процессе изготовления волокнита: при высокой температуре происходит деструкция винильных групп полимера, в результате которой про-исходит образование комплекса 6 и молекулы H₂.

Как было отмечено выше, причина повышения степени кристалличности у волокнитов и связь этого повышения с формированием кристаллов вытянутых цепей оставалась неясной. В литературе [27] обсуждаются работы ряда авторов, в которых в некоторых расплавленных полимерах (ПЭ и др.) были обнаружены агрегаты макромолекул с параллельной укладкой сегментов полимерных цепей, аналогичных структуре нематических жидких кристаллов. В частности, имеет место образование «высокобарической» модификации ПЭ в процессе его кристаллизации или отжига под давлением более 10⁸ Па при 260... 290 °C (260 °C — фазовый переход из ромбической формы в гексагональную), что также является основанием для предположения о реализации жидкокристаллического порядка с псевдогексагональной структурой в расплаве ПЭ. О существовании модификации ИПП (изотактического полипропилена), которая не является ни аморфной, ни кристаллической и может быть отнесена к смектическому состоянию, упоминается в работе [17, с. 31].

Жидкокристаллические мезофазные структуры, включающие группы C_nH_{2n+1} , описаны в работе [35, с. 67]. Анализ строения жидких кристаллов показал, что молекулы таких структур имеют вытянутую палочкообразную форму, однако причина последнего фактически не установлена.

Важная информация, относящаяся к полиэлектролитам и имеющая отношение к последнему, содержится в литературе [26]. «Полиэлектролиты» — это молекулы полимера, обладающие заряженными звеньями. Мономерное звено может приобрести заряд после диссоциации, в результате которой образуется заряженное полимерное звено и «контрион» [15, с. 82]. Концепция электролитов ранее применялась к растворам или расплавам полимеров [26, с. 23–24]. В России физико-химия полиэлектролитов развивается на химическом и физическом факультетах МГУ им. М. В. Ломоносова [15; 31]. Согласно этой концепции носителями заряда в полимере являются контрионы (далее — «противоионы» [31]), тогда как заряженные звенья — неподвижны. Эта идея, заимствованная из сложившихся представлений об электропроводности жидких и твердых неорганических электролитов [18; 37; 42], развивается в течение ряда лет применительно к полимерам Б. И. Сажиным [39; 40; 41] и др. [23; 32].

Разработчиками волокнистых электретов установлено, что волокниты содержат избыточный отрицательный заряд, который возникает в технологическом процессе MELT-BLOWN в условиях кратковременной импульсной экструзии полимера при температуре ~370 °С через узкие металлические каналы. Предполагается, что при экструзии имеет место инжекция электронов из стенок металлических каналов в полимер. С учетом результатов данной работы более вероятна диффузия протонов из расплава в металл.

Этот факт с использованием данных [15; 26; 31] позволяет, наконец, объяснить причину формирования мезоструктур с высоким содержанием метастабильных наноразмерных кристаллов вытянутых цепей [7; 24].

В данной работе экспериментально обоснована альтернативная модель полиэлектролита применительно к электретам на основе полимерных волокнитов и полимерных пленок на основе полипропилена (ПП) и полиэтилена (ПЭ). В этой модели носителями заряда в полимере являются отрицательно и положительно заряженные вакансии водорода в цепях полимера. Следуя традиции, принятой в ионике органических диэлектриков, примем следующие обозначения: [H⁺] — отрицательно заряженная вакансия протона, [H⁻] — положительно заряженная вакансия протона, [H⁻] — положительно заряженная вакансия стерующие обозначения: [H⁺] — отрицательно заряженная вакансия протона, [H⁻] — положительно заряженная вакансия протона, [H⁻] — положительно заряженная вакансия протона, [H⁻] — положительно заряженная вакансия гидроиона. Такие вакансии возникают, например, при взаимодействии молекул воды H₂O и ее ионов H₃O⁺ и OH⁻ с атомами водорода, входящими в структурные группы цепей -CH₂-, -CH- или в дефекты цепей: концевые группы -CH₃-, алкильные группы ветвления.

Например:

$$H_2O + цепь \rightarrow [H^+]^- + H_3O^+$$

 $H_3O^+ + цепь \rightarrow [H^-]^+ + H_2 + H_2O,$

где [H⁻]⁺ — положительно заряженная вакансия гидридиона; [H⁺]⁻ — отрицательно заряженная вакансия протона.

В принятой модели короткоживущие ионы гидроксония H_3O^+ не участвуют в переносе заряда, и молекула H_2O выполняет функцию катализа, результатом которого является генерация носителей заряда при сохранении нейтральности диэлектрика.

То, что сорбция воды приводит к существенному (в ряде случаев — на много порядков) увеличению удельной электропроводности полимеров, надежно установлено в многочисленных работах [39; 40; 41], а также в литературе [23]. В то же время экспериментально установлено, что такое повышение электропроводности связано с непосредственным участием в переносе заряда продуктов диссоциации воды и что молекулы воды фактически являются катализаторами электропроводности полимера.

В данной работе для идентификации заряженных групп в полимере использован метод ИК-спектроскопии, эффективность которого в этом случае отмечается, в частности, в работе [14].

Идентификация заряженных групп в полимере оказалась возможной лишь при использовании следующей информации из смежных областей физики и химии:

1. Известна тонкая структура основного электронного состояния, обусловленного спин-орбитальным взаимодействием в атомах углерода и кислорода (табл. 1).

2. Известны частоты колебаний нейтральных и заряженных групп в низкотемпературной плазме (табл. 2).

3. Работоспособность модели химического резонанса в органической химии [34; 36].



Рис. 5. Спектр пропускания волокнистого полипропилена в диапазоне от 1400 до 400 см $^{-1}$

Полиэлектролитная модель полимера позволяет, наконец, объяснить экспериментально установленный факт формирования участков вытянутых цепей в волокнитах при высоких температурах в процессе их изготовления. Как доказано [15; 26; 31], в сильно разбавленных растворах (расплавах) полимеров заряженная цепь приобретает жесткую стержнеобразную структуру. В спектрах ПП это наблюдается непосредственно: на спектре, приведенном на рис. 5, интенсивность полосы 973 см⁻¹ существенно выше интенсивности полосы 998 см⁻¹, одновременно повышается интенсивность полосы 1220 см⁻¹. Как отмечается в многочисленных обзорах, относящихся к ИК-спектроскопии ПП, полоса 998 см⁻¹ связана с колебаниями типа || в звеньях изотактического ПП (ИПП) конформации спираль 3/1. По поводу отнесения полосы 973 см⁻¹ единого мнения нет, однако известно, что эта полоса сохраняется и в расплаве, тогда как полоса 998 см⁻¹ в расплаве исчезает. Следовательно, полоса 973 см⁻¹ связана с другой конформацией. Отметим, что этой конформацией не может быть конформация атактического ПП, что обусловлено технологией изготовления полимера [6]. В этом случае возникает вопрос: что такое «аморфная» фаза в изотактическом ПП? В работе [16] В. Г. Дашевский сообщает, что наиболее значительным результатом конформационного анализа полимеров является теоретическое и экспериментальное доказательство факта возможности образования структуры *плоский зигзаг* в виниловых полимерах. Представляется вероятным, что в реальной структуре ИПП цепи содержат не только спиральные участки, но и участки *плоский зигзаг*. В этом случае аморфная фаза реализуется за счет переходных областей между сегментами, относящимися к разным конформациям. Такая возможность обсуждается и в работе [8]. В процессе охлаждения в твердой фазе участки *плоский зигзаг* релаксируют частично.

* * *

1. В работе экспериментально обосновано проявление спин-орбитального расщепления в структуре колебательных полос ИК-спектров ПП и ПЭ.

2. Обоснована альтернативная физическая модель полиэлектролита, в которой предполагаемыми носителями заряда являются не контрионы, а заряженные группы полимерных цепей.

3. В рамках модели полиэлектролита предложена физическая модель формирования кристаллов вытянутых цепей в полимерах.

4. В ИК-спектре ПП обнаружена полоса поглощения 4060 см⁻¹ и предложена ее идентификация.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анискина Л. Б., Галиханов М. Ф., Карулина Е. А., Тазенков Б. А., Темнов Д. Э., Чистякова О. В. Фрактальная релаксация пленочных электретов на основе полиэтилена высокого давления и полипропилена // Известия РГПУ им. А. И. Герцена: Научный журнал: Естественные и точные науки. — СПб., 2008. № 10(64). С. 45–49.

2. Анискина Л. Б., Викторович А. С., Гороховатский И. Ю., Карулина Е. А., Парабкович Е. И., Петрова А. А., Санников В. П. Идентификация колебательных полос гидроксония в чистых и композитных пленках полиэтилена низкой плотности // «Диэлектрики — 2008»: Материалы XI Международной конференции. — СПб.: Изд-во РГПУ им. А. И. Герцена, 2008. Т. 2. С. 412–414.

3. Анискина Л. Б., Викторович А. С., Тазенков Б. А., Темнов Д. Э., Чистякова О. В. Определение интенсивности колебательных полос поглощения в полимерных электретах // «Диэлектрики — 2008»: Материалы XI Международной конференции. — СПб.: Изд-во РГПУ им. А. И. Герцена, 2008. Т. 2. С. 79–81.

 Анискина Л. Б., Викторович А. С., Тазенков Б. А., Темнов Д. Э., Чистякова О. В. Проявление спин-орбитального взаимодействия в колебательных спектрах и в термостимулированной релаксации потенциала в полимерных электретах // Известия РГПУ им. А. И. Герцена: Научный журнал: Естественные и точные науки. — СПб., 2007. № 8(38). С. 50–58.
Анискина Л. Б., Карулина Е. А., Тазенков Б. А., Темнов Д. Э., Чистякова О. В.

5. Анискина Л. Б., Карулина Е. А., Тазенков Б. А., Темнов Д. Э., Чистякова О. В. Фрактальная релаксация пленочных электретов на основе полиэтилена высокого давления и полипропилена // «Диэлектрики — 2008»: Материалы XI Международной конференции. — СПб.: Изд-во РГПУ им. А. И. Герцена, 2008. Т. 2. С. 85–87.

6. Бардин Дональд Л., Леффлер Уильям Л. Нефтехимия / Пер. с англ. — М.: ЗАО «Олимп бизнес», 2007. 3-е изд. — 496 с.

7. Бартенев Г. М., Френкель С. Я. Физика полимеров. — Л.: Химия, 1990. — 423 с.

8. Викторович А. С., Тазенков Б. А., Темнов Д. Э. Уточнение молекулярной и надмолекулярной структуры пленочных и волокнистых электретов на основе полиэтилена низкой плотности методами ИК-спектроскопии рефрактометрии // Известия РГПУ им. А. И. Герцена: Научный журнал: Естественные и точные науки. — СПб., 2008. № 10(64). С. 50–56. 9. Гольдаде В. А., Макаревич А. В., Пинчук Л. С., Сиканевич А. В., Чернорубашкин А. И. Полимерные волокна MELT-BLOWN материалы. — Гомель, 2003.

10. Гороховатский И. Ю., Бордовский Г. А., Гороховатский Ю. А., Галиханов М. Ф., Дебердеев Р. Я. Стабильность электретного состояния в нанокомпозитных материалах: Матер. докл. Современные проблемы специальной технической химии: Секция 4–9. — Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2007. С. 290–294.

11. Гороховатский Ю. А., Гороховатский И. Ю., Тазенков Б. А. Исследование стабильности электретного состояния в композитных пленках на основе ПЭВД с различным содержанием белой сажи // «Диэлектрики-2008»: Материалы XI Международной конференции. — СПб.: Изд-во РГПУ им. А. И. Герцена, 2008. Т. 2. С. 344–346.

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

13. Гороховатский Ю. А., Темнов Д. Э., Чистякова О. В., Тазенков Б. А., Анискина Л. Б., Викторович А. С., Кожевникова Н. О. Термоактивационная и инфракрасная спектроскопия плёнок и волокнитов полипропилена // Известия РГПУ им. А. И. Герцена: Научный журнал: Естественные и точные науки. — СПб., 2005. №5(13). С. 91–104.

14. Грибов Л. А., Баранов В. И. Теория и методы расчёта молекулярных процессов. Спектры, химические превращения и молекулярная логика. — М.: Ком Книга, 2006. — 480 с.

15. Гросберг А. Ю., Хохлов А. Р. Статистическая физика макромолекул. — М.: Наука, 1989. — 344 с.

16. Дашевский В. Г. Конформационный анализ макромолекул. М., 1987.

17. Жидкокристаллический порядок в полимерах / Пер. с англ. М.: Мир, 1981.

18. *Иванов-Шиц А. К., Мурин И. В.* Ионика твердого тела: В 2 т. — СПб.: Изд-во СПб. ун-та, 2000. Т. 1. — 616 с.

19. Инфракрасная спектроскопия полимеров / Под ред. И. Деханта. ГДР, 1972 / Пер. с нем. / Под ред. Э. Ф. Олейника. — М.: Химия, 1976. — 472 с.

20. Кожевникова Н. О., Гороховатский И. Ю. Исследование электретного эффекта в тонких пленках на основе полипропилена // «Диэлектрики — 2004»: Материалы X Международной конференции. — СПб.: Изд-во РГПУ им. А. И. Герцена, 2004. Т. 2. С. 97–99.

21. Кожевникова Н. О., Гороховатский И. Ю., Темнов Д. Э. Исследование электретного эффекта в волокнитах на основе полипропилена // «Диэлектрики — 2004»: Материалы X Международной конференции. — СПб.: Изд-во РГПУ им. А. И. Герцена, 2004. Т. 2. С. 99–100.

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

23. *Манин В. Н., Громов А. Н., Григорьев В. П.* Дефектность и эксплуатационные свойства полимерных материалов. — Л.: Химия, 1986. — 184 с.

24. *Марихин В. А., Мясникова Л. П.* Надмолекулярная структура полимеров. — Л.: Химия, 1977. — 240 с.

25. *Месси Г*. Отрицательные ионы / Пер. с англ. — М.: Мир, 1979. 3-е изд. — 754 с.

26. П. де Жен. Идеи скейлинга в физике полимеров. — М.: Мир, 1982. — 368 с.

27. Плате Н. А., Шибнев В. П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. — М.: Химия, 1980. — 304 с.

28. Полимерные пленки / Пер. с англ. / Под ред. Е. М. Абдель-Бари. — СПб.: Профессия, 2005. — 352 с.

29. Потехин В. М., Потехин В. В. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки: Учебник для вузов. — СПб.: Химиздат, 2005. — 912 с.

30. *Радциг А. А., Смирнов Б. М.* Параметры атомов и атомных ионов: Справочник. — М.: Энергоатомиздат, 1986. — 344 с.

31. Семичиков Ю. Д. Высокомолекулярные соединения: Учебник для вузов. — М.: ИЦ «Академия», 2005. 2-е изд. — 368 с.

32. Сироткин В. С., Антипов Б. Л., Лазарева Н. П. Материалы и элементы электронной техники: В 2 т. — М.: Изд. центр «Академия», 2006.

33. *Смирнов Б. М.* Отрицательные ионы. — М.: Атомиздат, 1978. — 176 с.

34. Терней А. Органическая химия: В 2 т. / Пер. с англ. — М.: Мир, 1981.

35. Томилин М. Г., Пестов С. М. Свойства жидкокристаллических материалов. — СПб: Политехника, 2005. — 295 с.

36. Травень В. Ф. Органическая химия: В 2 ч. — М.: ИКЦ «Академкнига», 2006.

37. Физическая химия: Учебное пособие / И. Н. Годнев, С. К. Краснов, Н. К. Воробьев и др. — М.: Высшая школа, 1982. — 687 с.

38. *Хьюбер К.-П., Гердберг Г.* Константы двухатомных молекул: В 2 ч. / Пер. с англ. — М.: Мир, 1984. — 408 с.

39. Электрические свойства полимеров / Под ред. Б. И. Сажина. — Л.: Химия, 1977. Изд. 2-е, перераб. — 192 с. (Гл. 1. С. 23–37).

40. Электрические свойства полимеров / Под ред. Б. И. Сажина. — Л.: Химия, 1986. Изд. 3-е, перераб. С. 191–219.

41. Электрические свойства полимеров / Под ред. Б. И. Сажина. — Л.: Химия, 1970. — 376 с. (Гл. 2. С. 60–80).

42. Юнг А. Анодные окисные пленки / Пер. с англ. — Л.: Энергия, 1961. — 232 с.