

## **ВЛИЯНИЕ ГРАДИЕНТА ТЕМПЕРАТУР В ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ИНТЕРПРЕТАЦИЮ ДАННЫХ ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОЙ РЕЛАКСАЦИИ ПОВЕРХНОСТНОГО ПОТЕНЦИАЛА**

*Работа представлена кафедрой общей и экспериментальной физики.*

*Научный руководитель – доктор физико-математических наук, профессор, Ю. А. Гороховатский*

Волокнистые полимерные материалы, получаемые путем распыления расплава полимера потоком сжатого газа, находят широкое применение в системах фильтрации и характеризуются высокой эффективностью фильтрации при малом перепаде давления. Способность фильтра захватывать частицы загрязнителя определяется электретными свойствами полимерного материала, из которого он изготовлен. В данной работе исследуются электретные свойства волокнитов и пленок на основе полипропилена (ПП) и полиэтилентерефталата (ПЭТФ) методами термостимулированной и изотермической релаксации поверхностного потенциала (ТСРП и ИТРП), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Подробно рассматривается вопрос влияния градиента температур в диэлектрике на интерпретацию данных, получаемых термоактивационными методами.

Melt-blown polymer fibrous materials are extensively applied in filtration systems and possess high filtration efficiency at low pressure drop. The ability of filters to catch dust particles depends on the electret properties of the polymer material. In the present study electret properties of polypropylene and polyethyleneterephthalate films and fibers are investigated by means of thermostimulated and isothermal relaxation of a surface potential and differential scanning calorimetry. Influence of the temperature gradient in dielectrics on the interpretation of the experimental data is examined in detail.

### **Введение**

В предыдущих исследованиях<sup>1</sup> были получены данные термостимулированной релаксации поверхностного потенциала для пленок и волокнитов полипропилена. В ходе измерений образец помещается на

печку, температура которой либо плавно нарастает по линейному закону (ТСРП), либо поддерживается постоянной (ИТРП); измерительная ячейка находится в воздухе. В обоих случаях в толще образца возника-

ет градиент температур, который ранее не учитывался, так как конструкция установки позволяет фиксировать только температуру печи, т. е. нижней поверхности образца.

В данной работе проведено исследование зависимости градиента температур в пленках и волокнистых ПП и ПЭТФ от температуры печи и скорости нагрева, откорректированы значения основных параметров электрически активных дефектов (ЭАД) в волокнистых ПП с учетом измеренного перепада температур. Также были определены значения ЭАД в пленках и волокнистых ПЭТФ путем обработки данных ТСРП и ИТРП численными методами, основанными на регуляризирующих алгоритмах Тихонова.

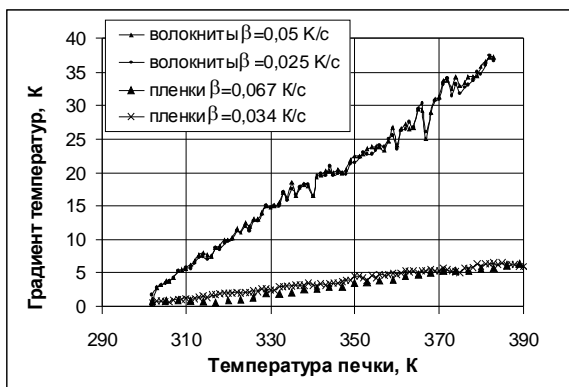


Рис. 1. Графики зависимости градиента температур в волокнистых и пленках полипропилена от температуры печи и скорости нагрева

### Экспериментальная часть

Измерение градиента температур проводилось с помощью дифференциальной термопары медь-константан (диаметр проволоки 50 мкм), один конец которой помещался на печку под образец, а второй закреплялся на поверхности образца (толщина волокнитов: ПП – 800 мкм, ПЭТФ – 1200 мкм; толщина пленок: ПП и ПЭТФ – 15 мкм). Как видно из рис.1, 2, градиент температур плавно нарастает от нуля по линейному закону по мере нагревания печи, причем скорость нагрева  $\beta$  не оказывает влияния на эту зависимость. В пленках градиент температур значительно меньше, чем в волокнистых. Также было проведено исследование зависимости величины градиента

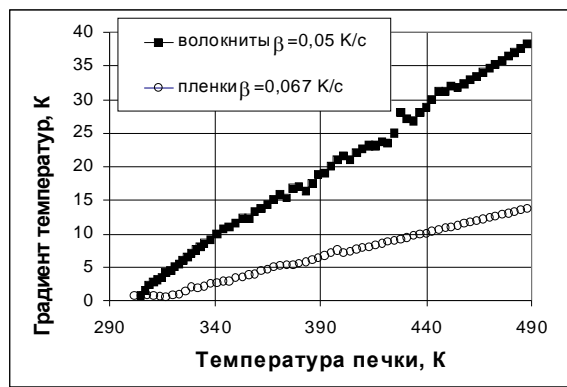


Рис. 2. Графики зависимости градиента температур в волокнистых и пленках полиэтилентерфалата от температуры печи

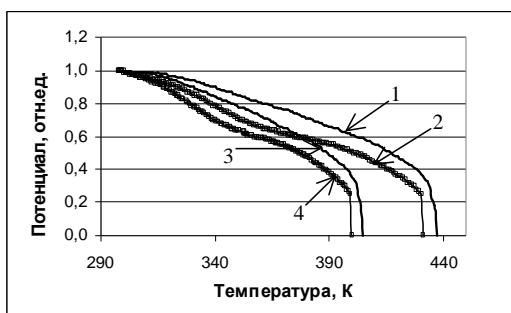


Рис. 3. Спектры ТСРП для положительно заряженных волокнитов полипропилена:  
 1 – без учета  $\Delta T$ ,  $\beta=0,050$  К/с;  
 2 – без учета  $\Delta T$ ,  $\beta=0,025$  К/с;  
 3 – с учетом  $\Delta T$ ,  $\beta_{эфф}=0,038$  К/с;  
 4 – с учетом  $\Delta T$ ,  $\beta_{эфф}=0,019$  К/с

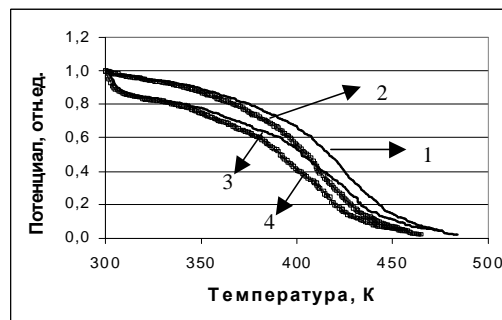


Рис. 4. Спектры ТСРП для положительно заряженных волокнитов ПЭТФ:  
 1 – без учета  $\Delta T$ ,  $\beta=0,050$  К/с;  
 2 – без учета  $\Delta T$ ,  $\beta=0,025$  К/с;  
 3 – с учетом  $\Delta T$ ,  $\beta_{эфф}=0,038$  К/с;  
 4 – с учетом  $\Delta T$ ,  $\beta_{эфф}=0,019$  К/с

температур от времени. Температура печи поддерживалась постоянной в течение 1,5 часа, при этом не наблюдалось изменения градиента (как для пленок, так и для волоконитов).

Спектры ТСРП волоконитов ПП и ПЭТФ были перестроены с учетом измеренного градиента температур (рис. 3, 4) (вводилась поправка на градиент температур, возника-

ющий в толще образцов). Поправка на градиент для пленок ПП и ПЭТФ очень мала, и ее можно не учитывать (изменения энергии активации при внесении поправки находятся в пределах погрешности численного метода). Основные параметры ЭАД волоконитов (с учетом градиента температур) и пленок на основе ПП и ПЭТФ представлены в табл. 1, 2, 3, 4.

**Таблица 1**

**Волокниты ПП (положительно и отрицательно заряженные)**

Область температур, К	Метод исследования		W, эВ	$\omega$ , с <sup>-1</sup>
340–350	ТСРП	без учета $\Delta T$	0,57±0,02	10 <sup>7</sup>
		с учетом $\Delta T$ (330-340 К)	0,54±0,02	10 <sup>7</sup>
390–430	ТСРП	без учета $\Delta T$	0,9±0,03	10 <sup>9</sup>
		с учетом $\Delta T$ (380-390 К)	0,83±0,02	5 * 10 <sup>8</sup>

**Таблица 2**

**Пленки ПП**

Метод исследования	Область температур, К	Положительно заряженные образцы		Отрицательно заряженные образцы	
		W, эВ	$\omega$ , с <sup>-1</sup>	W, эВ	$\omega$ , с <sup>-1</sup>
ТСРП	320–340	0,56±0,02	5 * 10 <sup>7</sup>	0,39±0,01	10 <sup>5</sup>
ТСРП	360–390	0,73±0,02	10 <sup>9</sup>	0,73±0,02	10 <sup>9</sup>
ИТРП		0,75±0,02	10 <sup>9</sup>	0,76±0,02	5 * 10 <sup>8</sup>

**Таблица 3**

**Волокниты ПЭТФ (положительно и отрицательно заряженные)**

Область температур, К	Метод исследования		W, эВ	$\omega$ , с <sup>-1</sup>
360–380	ТСРП	без учета $\Delta T$	0,74±0,02	10 <sup>8</sup>
		с учетом $\Delta T$ (350–370 К)	0,72±0,02	10 <sup>8</sup>
430–460	ТСРП	без учета $\Delta T$	1,02±0,03	10 <sup>10</sup>
		с учетом $\Delta T$ (420–440 К)	0,95±0,03	10 <sup>10</sup>

**Таблица 4**

**Пленки ПЭТФ (положительно и отрицательно заряженные образцы)**

Область температур, К	Метод исследования	W, эВ	$\omega$ , с <sup>-1</sup>
360–380	ТСРП	0,66±0,02	10 <sup>8</sup>
	ИТРП	0,71±0,02	10 <sup>8</sup>
430–460	ТСРП	0,89±0,03	10 <sup>10</sup>

Сравнение данных пленок и волоконитов полипропилена (неполярных образцов) позволяет сделать следующие выводы:

1) в области температур 320–330 К механизмы релаксации заряда в пленках и волокнитах различны. Для пленок, как отмечалось ранее<sup>2</sup>, наблюдается асимметрия спада потенциала относительно знака заряда. Заряды отрицательной полярности (электроны или отрицательные ионы) захватываются на ловушки, которым соответствует энергетический уровень  $W = 0,39$  эВ ( $\omega = 10^5 \text{с}^{-1}$ ), а заряды положительной полярности удерживаются более глубокими ловушками с энергией активации  $W = 0,56$  эВ ( $\omega = 5 \cdot 10^7 \text{с}^{-1}$ ). В волокнитах вид кривых ТСРП не зависит от знака заряда. В данном случае спад поверхностного потенциала можно объяснить в терминах поляризации Максвелла-Вагнера, обусловленной захватом носителей заряда на поверхностные ловушки, расположенные на границе аморфной и кристаллических фаз, имеющих различную проводимость<sup>3</sup>. Нейтрализация заряда происходит при этом за счет аморфной фазы;

2) в области температур 370–390 К механизм релаксации заряда не зависит от знака носителей как для пленок, так и для волоконитов. Наблюдаемый релаксационный процесс нельзя однозначно связать с разрушением кристаллической структуры образцов, так как из данных ДСК (рис. 5) следует, что температура плавления кри-

сталлитов в этом интервале температур составляет 440–443 К. В этой области температур релаксация заряда происходит, по-видимому, путем нейтрализации за счет равновесной проводимости;

3) волокониты характеризуются более высокой стабильностью электретоного состояния по сравнению с пленками, что может быть вызвано различием кристаллической структуры пленок и волоконитов. Так, в кристаллической структуре волоконитов преобладают цепи, имеющие конформацию плоского зигзага, в то время как цепи изотактического пленочного полипропилена могут образовывать как спираль, так и плоский зигзаг<sup>4</sup>.

Сравнение данных пленок и волоконитов полиэтилентерефталата (полярных образцов) позволяет сделать следующие выводы:

1) спад ТСРП на всем температурном интервале не зависит от знака заряда, как для пленок, так и для волоконитов, что и следует ожидать для полярного полимера. В области температур 350–370 К спад заряда происходит за счет реориентации диполей во внутреннем поле диэлектрика (этот процесс соответствует  $\alpha$ -пику кривой ТСД<sup>5</sup>). В интервале температур 420–440 К происходит релаксация объемного заряда ( $\rho$ -пик на кривой ТСД<sup>6</sup>).

2) волокониты характеризуются более высокой стабильностью электретоного состояния по сравнению с пленками, что может быть вызвано различием кристаллической структуры пленок и волоконитов.

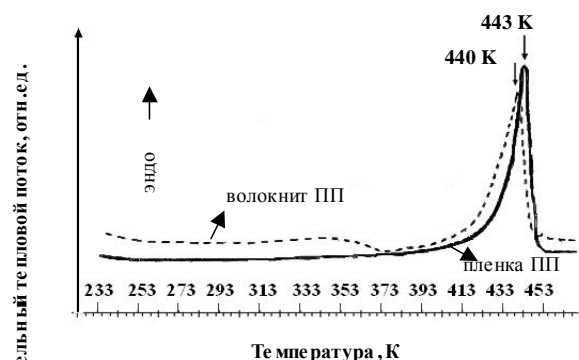


Рис. 5. Кривые ДСК для пленки и волокнита полипропилена. Пики соответствуют плавлению образцов.

### Заключение

При исследовании полимерных волоконитов термоактивационными методами необходимо учитывать градиент температур, возникающий в толще образцов, в то время как в пленках градиентом температур можно пренебречь. Волокониты характеризуются повышенной стабильностью электретоного состояния по сравнению с пленками, что открывает перспективы их использования в разнообразных фильтрующих устройствах.

ПРИМЕЧАНИЯ

<sup>1</sup> *Кожевникова Н. О., Гороховатский И. Ю.* О природе электретного состояния в тонких пленках и волокнитах на основе полипропилена // *Материаловедение*. 2005. № 1. С. 10–17.

<sup>2</sup> Там же.

<sup>3</sup> *Kravtsov A. G., Zotov S. V., Brunig H.* Peculiarities of the electret state of melt-spun and melt-blown fibrous polypropylene materials // *Mechanics of Composite Materials*. 2000. V. 36. N. 6. P. 491–496.

<sup>4</sup> *Викторович А. С., Осипова С. В.* Исследование структуры волокнистых электретов методом ИК-спектроскопии // *Неравновесные явления в конденсированных средах: Сб. научных трудов, РГПУ им. А. И. Герцена, СПб.* 2006. С. 59–68.

<sup>5</sup> *Gorokhovatsky Yu., Temnov D., Marat-Mendes J. N., Dias C. J. M., Das-Gupta D. K.* On the nature of thermally stimulated discharge current spectra in polyethylene terephthalate // *Journal of applied physics*. 1998. V. 83. N 10. P. 5337–5341.

<sup>6</sup> Там же.