

*Ю. А. Гороховатский, Е. А. Карулина,  
Б. А. Тазенков, О. В. Чистякова*

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ И ВЛАЖНОСТИ ПЛЕНОК И ВОЛОКНИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА И ПОЛИПРОПИЛЕНА ОПТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ**

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ-10-02-01065-а  
и в рамках выполнения госконтракта по ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры  
инновационной России» от 22 марта 2010 г. № 02.740.11.0544

*Данная работа содержит результаты комплексного экспериментального исследования связи степени кристалличности и влажности полимеров в структуре волокнита оптическими методами — рефрактометрии и ИК-спектроскопии. Было установлено, что более высокая стабильность электретного состояния волокнитов по сравнению с пленочными электретами связана со снижением удельной электропроводности волокнитов, что обусловлено их повышенной плотностью и степенью кристалличности по сравнению со стандартными пленками.*

**Ключевые слова:** полиэтилен, полипропилен, волокниты, инфракрасная спектроскопия, степень кристалличности, влажность, электрет.

*Yu. Gorokhovatsky, E. Karulina, B. Tazekov, O. Chistiakova*

**IDENTIFICATION OF CRYSTALLINE DEGREE AND HUMIDITY FOR FILMS AND FIBER POLYMERS ON THE BASIS OF POLYETHYLENE AND POLYPROPYLENE USING OPTICAL METHODS**

*The results of a complex experimental investigation of the correlation between the crystalline degree and humidity of polymer within the fiber polymer structure by means of optical methods of refractometry and IR spectroscopy are presented. The findings show that higher electrets state stability of the fiber polymers as compared to that of the film polymers correlates to the decrease of the fiber polymers' electroconductivity caused by their increased density and crystalline degree as compared to standard films.*

**Keywords:** polyethylene, polypropylene, fiber polymer, infrared spectroscopy, crystalline degree, humidity, electret.

На долю полиэтилена (ПЭ) и полипропилена (ПП) приходится 45% общего объема производства полимерных материалов [16, с. 7]. Среди многочисленных применений этих полимеров традиционным является использование их в качестве электроизоляционных материалов [18]. В последние годы осуществлен прорыв как в технологии переработки ПЭ высокого давления (ПЭВД) и изотактического ПП (ИПП) в волокниты [15,12], так и в методах исследования их электроизолирующих свойств в электретном режиме (метод термостимулированной релаксации потенциала и др.) [10, 24, 13]. Результатом этого является получение новых диэлектрических материалов, удельная электропроводность которых на несколько порядков ниже ( $\sigma \leq 3,2 \cdot 10^{-20} \text{ (Ом}\cdot\text{м)}^{-1}$ ), чем у материалов, изготавливаемых из этих же полимеров стандартными методами [16, 12].

Исследование в электретном режиме позволило установить, что высокая стабильность электретного состояния волокнитов является результатом их сверхнизкой электропроводности [10, 13]. Известно, что электропроводность чистых ПЭ и ПП является ионной и сильно, на порядки величин, уменьшается при увеличении степени кристалличности и снижении влажности полимеров [22, 20, 9]. Известно также, что низкомолекулярные примеси, в том числе кислород и вода, проникают только в аморфную фазу полимера [22, 11], причем молекулы воды являются катализаторами генерации свободных носителей заряда в полимерах [25]. Таким образом, информация о степени кристалличности и влажности и их взаимосвязи необходима для объяснения сверхнизкой проводимости волокнитов.

Исследовались пленки, изготовленные из расплавленных гранул ПЭ (ПЭГ) и ПП (ППГ) под давлением 200 атм. при температуре 170°C (ПЭГ) и 210°C (ППГ), а также пленки, изготовленные в тех же режимах из волокнитов со средним диаметром волокон 40, 10 и 5 мкм (ПЭВ) и 5 мкм (ППВ) [8]. Волокниты были изготовлены из тех же гранул ПЭ и ПП в Белоруси [15]. Толщины пленок от 50 до 300 мкм.

В данной работе степень кристалличности полимера определялась по плотности, измеренной двумя независимыми методами — классическим методом (подбирался раствор этилового спирта в воде с плотностью, равной плотно-

сти полимера [2]) и методом рефрактометрии с использованием соотношения Лоренц — Лорентца [4, 5, 1]

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

где  $n$  — показатель преломления пленки,  $\rho$  — плотность полимера ( $\text{г/см}^3$ ),  $R$  молярная рефракция ( $\text{см}^3/\text{моль}$ ),  $\mu$  — молярная масса полимера ( $\text{г/моль}$ ). Показатель преломления измерялся на рефрактометре Аббе. И плотность классическим методом и показатель преломления для каждой пленки измерялись с точностью до 4 значащих цифр.

Молярная рефракция ПЭ и ПП вычислялась с использованием независимо измеренных  $n$  и  $\rho$ :  $R$  (ПЭ) =  $(4, 64750 \pm 0,00005) \text{ см}^3/\text{моль}$  и  $R$  (ИПП) =  $(13, 94250 \pm 0,00015) \text{ см}^3/\text{моль}$  — для изотактического ПП. Найденные значения согласуются с рефракциями как для атомов водорода Н и углерода С, так и для связей СН в таблицах Фогеля [19] и применительно к полимерам дополняют их. Отметим, что найденные значения рефракций одинаковы для всех образцов данного полимера в пределах погрешности измерений независимо от способа изготовления пленок (для пленок, изготовленных из волоконитов, и для пленок, изготовленных из гранул).

Отметим также, что плотность волокнита и плотность изготовленной из него пленки, измеренные классическим методом, не отличаются. Данные измерений приведены в таблице ниже.

Образцы	Толщина, мкм	$n$	$\rho, \text{ г/см}^3$	$\eta_k$	$\eta_a$	$\alpha, \text{ см}^{-1}$	$N, 10^{18} \text{ см}^{-3}$	$\gamma, \%$
ПЭГ	190	1,520	0,917	0,491	0,509	15,4	4,162	0,013
ПЭВ, диаметр волокна 40 мкм	180	1,535	0,939	0,608	0,392	11,8	1,93	0,010
ПЭВ, диаметр волокон 10 мкм	90	1,538	0,944	0,640	0,360	10,5	2,84	0,0092
ПЭВ, диаметр волокон 5 мкм	120	1,550	0,962	0,750	0,250	7,43	1,91	0,0062
ППГ	98	1,510	0,903	0,560	0,440	13,5	3,64	0,012
ППГ	120	1,516	0,910	0,633	0,367	11,2	3,03	0,010
ППВ, диаметр волокон 5 мкм	235	1,523	0,923	0,767	0,233	7,17	1,93	0,0064

Из таблицы видно, что плотность и степень кристалличности волоконитов существенно выше плотности и степени кристалличности полимеров, изготовленных из гранул.

Найденные значения молярных рефракций позволили определять плотности полимерных пленок по измеренным показателям преломления. Степень кристалличности полимерных пленок вычислялась по их плотности:

$$\eta_k = \frac{\rho_{кр} \cdot (\rho - \rho_a)}{\rho \cdot (\rho_{кр} - \rho_a)}, \quad (2)$$

где  $\rho_{кр}$  — плотность кристаллической фазы полимера по массе (для ПЭ  $\rho_{кр} = 1,000 \text{ г/см}^3$ , для ИПП  $\rho_{кр} = 0,9470 \text{ г/см}^3$  [6, с. 120, 128]),  $\rho_a$  — плотность аморфной фазы полимера (для ПЭ и ПП равны  $0,8525 \text{ г/см}^3$  [7, с. 89]). Степень аморфности:  $\eta_a = 1 - \eta_k$ .

В данной работе впервые на примере ПЭ и ПП получены экспериментальные данные о степени кристалличности и влажности на одних и тех же образцах. Влажность пленок находили *in situ* на пленках с уже известными значениями степени кристалличности и аморфности. Влажность определялась по измеренной концентрации молекул воды  $N$ , физически абсорбированных в аморфной фазе полимера. С этой целью были получены ИК-спектры пропускания пленок на Фурье-спектрометре ФСМ [21] в средней ИК-области спектра в диапазоне от  $4000$  до  $3200 \text{ см}^{-1}$ , содержащем полосы валентных колебаний  $\text{H}_2\text{O}$ . Для каждого полимера полосы поглощения в пленках, изготовленных из гранул и из волоконитов, качественно не отличались. Для нахождения влажности полимера требуются полосы физически сорбированной воды (невращающейся молекулы воды). Эти полосы были вычислены М. А. Ельяшевичем [14] ( $\omega_{e1} = 3825,3$  и  $\omega_{e3} = 3965,6 \text{ см}^{-1}$ ). Позднее эти частоты были уточнены в работе [3] ( $\omega_{e1} = 3834,44$  и  $\omega_{e3} = 3940,73 \text{ см}^{-1}$ ). В нашем эксперименте наиболее близкими к вычисленным частотам  $\omega_{e1}$  и  $\omega_{e3}$  относятся  $\omega_{e1} = 3824,44 \text{ см}^{-1}$  и  $\omega_{e3} = 3913,12 \text{ см}^{-1}$  для ПЭ и  $\omega_{e1} = 3835,44 \text{ см}^{-1}$  и  $\omega_{e3} = 3922,99 \text{ см}^{-1}$  для ПП. Для нахождения влажности были выбраны наиболее интенсивные полосы:  $\omega_{e3} = 3913,12 \text{ см}^{-1}$  (ПЭ) и  $\omega_{e3} = 3922,99 \text{ см}^{-1}$  (ПП).

Под влажностью пленок понимают равновесное содержание влаги в полимере при данной температуре и влажности воздуха, обратимо удаляемой при  $105^\circ\text{C}$  [23, с. 90]. С учетом этого определения при расчете влажности использовался коэффициент поглощения  $\alpha$  в минимумах выбранных полос. Коэффициенты поглощения, приведенные в табл. 1, использовались для вычисления влажности  $\gamma$ , которая определялась следующим образом:

$$\gamma = m_0 \cdot N / \rho, \quad (2)$$

где  $m_0 \approx 30 \cdot 10^{-24}$ ,  $z$  — масса молекулы воды,  $\rho$  — вычисленная ранее плотность полимера,  $N$  — концентрация молекул воды в полимере, определяемая как  $N = \alpha / \sigma$ , где коэффициент поглощения  $\alpha = D / z$ ,  $D$  — оптическая плотность полосы,  $z$  — толщина пленки (см), а  $\sigma = 3,73 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$  — сечение поглощения в полосе пропускания  $\omega_3$  [17]. Относительная погрешность при определении  $D$  —  $0,01\%$ , а при определении  $z$  —  $5\%$ .

В пределах каждой серии (ПЭГ; ПЭВ, диаметр волокон  $40 \text{ мкм}$ ; ПЭВ, диаметр волокон  $10 \text{ мкм}$ ; ПЭВ, диаметр волокон  $5 \text{ мкм}$ ), (ППГ, ППВ, диаметр волокон  $5 \text{ мкм}$ ) величина  $\alpha$  не зависела от толщины пленки.

На рис. 1 показана зависимость влажности полимеров от степени аморфности:

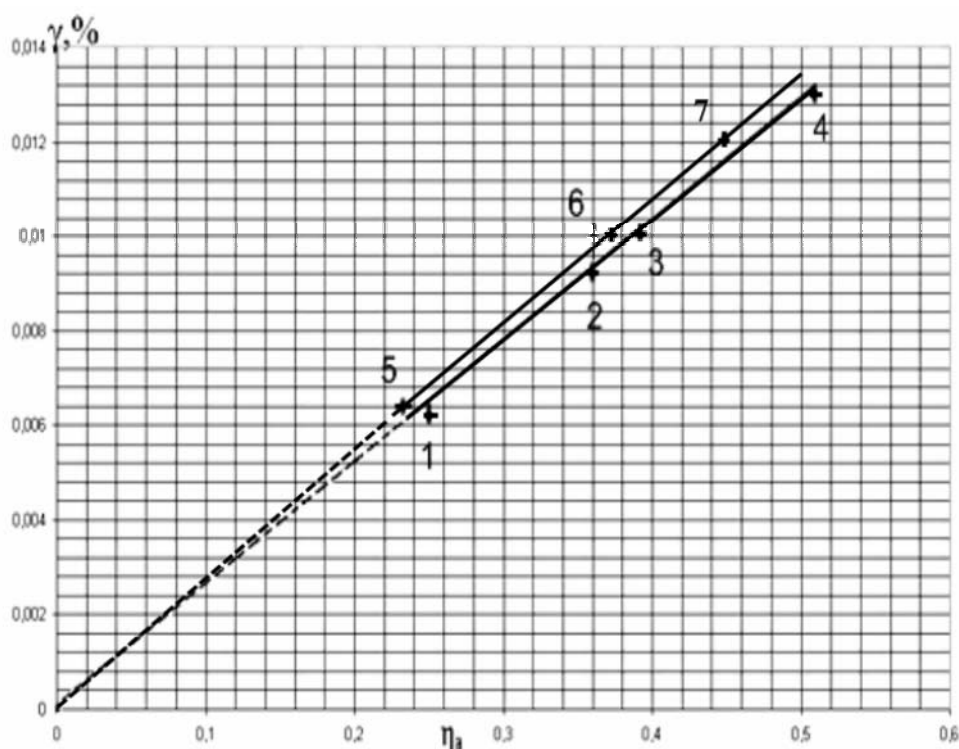


Рис. 1. Зависимость влажности ПЭ и ПП от степени аморфности  $\eta_a = 1 - \eta_k$ ; точки 1–4 соответствуют ПЭ, точки 5–7— ПП

Как видно из рис. 1, имеет место линейная зависимость влажности от степени аморфности полимеров, экстраполяция  $\eta_a \rightarrow 0$  дает  $\gamma \approx 0$ . Плотность аморфной фазы ( $0,8525 \text{ г/см}^3$ ) не зависит от плотности кристаллической фазы. Отсюда следует, что обратимая равновесная влажность полимера связана с проникновением молекул воды из окружающей атмосферы только в его аморфную фазу.

Отметим, что снижение степени аморфности приводит к снижению влажности в пределах от 0,01 (стандартные полимеры) до 0,0062 % (волокниты с диаметром волокон меньше 10 мкм). Это ведет к снижению электропроводности полимера на несколько порядков [12]. Учитывая, что катализатором электропроводности полимера является вода, абсорбированная в аморфной фазе, можно сделать вывод о том, что особенностью надмолекулярной структуры волокнита, обеспечивающей его сверхнизкую электропроводность, является то, что аморфная фаза должна быть нанодисперсной и капсулированной в кристаллической фазе. Только в этих условиях вода практически не проникает в полимер.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аскадский А. А., Хохлов А. Р. Введение в физико-химию полимеров. М.: Научный мир, 2009. С. 341–343.
2. Бати Х., Принч А. Минералогия для студентов / Пер. с англ. М.: Мир, 2001. 429 с.

3. *Быков А. Д., Макушкин Ю. С., Улеников О. Н.* Колебательно-вращательная спектроскопия водяного пара / Отв. ред. М. Б. Кабанов. Новосибирск: Наука. Сиб. отд., 1989. 296 с.
4. *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 и рефрактометрии // Изв. РГПУ. № 10(64). Научный журнал: Ест. и точные науки, 2008, С. 50–56.
5. *Виноградов Б. А., Перепелкин К. Е., Мецеракова Г. П.* Действие лазерного излучения на полимерные материалы: Научные основы и прикладные задачи. Кн. 1. СПб.: Наука, 2006. 370 с.
6. *Вундерлих Б.* Физика макромолекул: В 3 т. Т. 1. Кристаллическая структура, морфология, дефекты / Пер. с англ. М.: Мир, 1976. 623 с.
7. *Вундерлих Б.* Физика макромолекул: В 3 т. Т. 3. Плавление кристаллов / Пер. с англ. М. Мир, 1984. 481 с.
8. *Галиханов М. Ф.* Полимерные композиционные короноэлектреты: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук. Казань, 2009.
9. *Гороховатский Ю. А., Анискина Л. Б., Бурда В. В., Галиханов М. Ф., Гороховатский И. Ю., Тазенков Б. А., Чистякова О. В.* О природе электретного состояния в композитных пленках полиэтилена высокого давления с нанодисперсными наполнителями SiO<sub>2</sub> // Изв. РГПУ. № 95. Научный журнал: Ест. и точные науки. 2009. С. 63–77.
10. *Гороховатский Ю. А., Темнов Д. Э.* Термостимулированная релаксация поверхностного потенциала и термостимулированные токи короткого замыкания в предварительно заряженном диэлектрике // Изв. РГПУ. № 8(34). Научный журнал: Ест. и точные науки. 2007. С. 24–34.
11. *Денисов Е. Т.* Окисление и деструкция карбоцепных полимеров. М.: Химия, 1990. 288 с.
12. *Зотов С. В.* Волокнистые электретные фильтроматериалы на основе полиолефинов для средств индивидуальной защиты органов дыхания: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Минск, 2006. 14 с.
13. *Кожевникова Н. О., Гороховатский И. Ю., Темнов Д. Э.* Исследование электретного эффекта в волокнистах на основе полипропилена // «Диэлектрики-2004: Материалы X Международной конференции. СПб.: Изд-во РГПУ им. А. И. Герцена, 2004. Т. 2. С. 99–100.
14. *Волькенштейн М. Е., Грибов Л. А., Ельяшевич М. А., Степанов Б. И.* Колебания молекул. 2-е изд. М.: Наука, 1972. 699 с.
15. *Кравцов А. Г., Гольдаде В. А., Зотов С. В.* Полимерные электретные фильтроматериалы для защиты органов дыхания / Под ред. Л. С. Пинчука. Гомель, 2003. 199 с.
16. *Крыжановский В. К., Бурлов В. В., Паниматченко А. Д., Крыжановская Ю. В.* Технические свойства полимерных материалов: Учебно-справочное пособие. 2-е изд. СПб.: Просвещение, 2005. 248 с.
17. *Очкин В. Н.* Спектроскопия низкотемпературной плазмы. М.: Физматлит, 2006. 472 с.
18. *Сироткина В. С., Антипова Б. Л., Лазарева Н. П.* Материалы и элементы электронной техники: В 2 т. / Учебник для вузов Т.1. М.: ИЦ «Академия», 2006. 448 с.
19. *Справочник химика. 2-е изд. Т. 1 / Гл. ред. Б. П. Никольский. М.; Л.: ГНТИХЛ, 1962. С. 394–397.*
20. *Филатов И. С.* Диэлектрические свойства полимерных материалов в различных климатических условиях. Новосибирск: Наука, 1978г. 132 с.
21. *Фурье-спектрометры инфракрасные ФСМ. Руководство к эксплуатации СПБИ.001.00.000.00 РЭ. СПб., 2004.*
22. *Электрические свойства полимеров / Под ред. Б. И. Сажина. 3-е изд., перераб. Л., 1986. С. 191–219.*
23. *Энциклопедия полимеров: В 3 т. Т. 1. М.: Советская энциклопедия, 1972. 1224 с.*
24. *Gorokhovatsky Y. A., Temnov D. E., Kozevnikova N.* Elektret Properties of Fiber Polymer Materials on the Polypropylene Basis // III international conference on Advances In Proces-

sing, *Tesing and Application of Dielectrics Materials (APTADM 2007)*, Septembre 26–28, 2007., Wraclaw, Poland/ Oficyna Wydawnicza Politechniki Wroclawskiej, Wroclaw, 2007. P. 191–193

25. *Tyczkowski J., Kryszewski M., J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polim. Sym.* 1984. V. 38. P. 149.

## REFERENCES

1. *Askadskij A. A., Hohlov A. R. Vvedenie v fiziko-himiju polimerov.* M.: Nauchnyj mir, 2009. S. 341–343.

2. *Bati H., Princh A. Mineralogija dlja studentov.* Per. s angl. M.: Mir, 2001. 429 s.

3. *Bykov A. D., Makushkin JU. S., Ulenikov O. N. Kolebatel'no-vravitel'naja spektroskopija vodjanogo para / Otv. red. M. B. Kabanov.* Novosibirsk: Nauka. Sib. otd., 1989. 296 s.

4. *iktorovich A. S., Tazekov B. A., Temnov D. Je. Utochnenie molekularnoj i nadmolekularnoj struktury plenochnyh i voloknistyh jelektretov na osnove polijetilena nizkoj plotnosti metodami IK-spektroskopii i refraktometrii // Izv. RGPU, № 10(64).* Nauchnyj zhurnal: Est. i tochnye nauki. 2008, S. 50–56.

5. *Vinogradov B. A., Perepelkin K. E., Mewerjakova G. P. Dejstvie lazernogo izluchenija na polimernye materialy: Nauchnye osnovy i prikladnye zadachi.* Kn. 1. SPb.: Nauka, 2006. 370 s.

6. *Vunderlih B. Fizika makromolekul: V 3 t. T. 1. Kristallicheskaja struktura, morfologija, defekty / Per. s angl. M.: Mir, 1976. 623 s.*

7. *Vunderlih B. Fizika makromolekul: V 3 t. T. 3. Plavlenie kristallov / Per. s angl. M.: Mir, 1984. 481 s.*

8. *Galihanov M. F. Polimernye kompozicionnye koronojelektrety: Avtoref. dis. ... d-ra tehn. nauk. Kazan', 2009.*

9. *Gorohovatskij Ju. A., Aniskina L. B., Burda V. V., Galihanov M. F., Gorohovatskij I. Ju., Tazekov B. A., CHistjakova O. V. O prirode jelektretneho sostojanija v kompozitnyh plenkah polijetilena vysokogo davlenija s nanodispersnymi napolniteljami SiO<sub>2</sub> // Izv. RGPU. № 95.* Nauchnyj zhurnal: Est. i tochnye nauki. 2009. S. 63–77.

10. *Gorohovatskij JU. A., Temnov D. JE. Termostimulirovannaja relaksacija poverhnostnogo potenciala i termostimulirovannye toki korotkogo zamykanija v predvaritel'no zarjazhenom dijelektrike // Izv. RGPU. № 8(34).* Nauchnyj zhurnal: Est. i tochnye nauki. 2007. S. 24–34.

11. *Denisov E. T. Okislenie i destrukcija karbocepnyh polimerov.* M.: Himija, 1990g. 288 s.

12. *Zotov S. V. Voloknistye jelektretne fil'tromaterialy na osnove poliolefinov dlja sredstv individual'noj zavity organov dyhanija: Avtoref. dis. ... kand. tehn. nauk. Minsk, 2006. 14 s.*

13. *Kozhevnikova N. O., Gorohovatskij I. Ju., Temnov D. Je. Issledovanie jelektretneho jefekta v voloknitah na osnove polipropilena // Dijelektriki-2004: Materialy X Mezhdunarodnoj konferencii.* SPb.: Izd-vo RGPU im. A. I. Gercena, 2004. T. 2. S. 99–100.

14. *Vol'kenshtejn M. E., Gribov L. A., El'jashevich M. A., Stepanov B. I. Kolebanija molek. 2-e izd. M.: Nauka, 1972. 699 s.*

15. *Kravcov A. G., Gol'dade V. A., Zotov S. V. Polimernye jelektretne fil'tromaterialy dlja zavity organov dyhanija / Pod red. L. S. Pinchuka. Gomel', 2003. 199 s.*

16. *Kryzhanovskij V. K., Burlov V. V., Panimatchenko A. D., Kryzhanovskaja Ju. V. Tehniceskie svojstva polimernyh materialov: Uchebno-spravochnoe posobie. 2-e izd. Spb: Prosvewenie, 2005. 248 s.*

17. *Ochkin V. N. Spektroskopija nizkotemperaturnoj plazmy.* M.: Fizmatlit, 2006. 472 s.

18. *Sirotkina V. S., Antipova B. L., Lazareva N. P. Materialy i jelementy jelektronnoj tehniki: V 2 t. / Uchebnik dlja vuzov T. 1. M.: IC «Akademija», 2006. 448 s.*

19. *Spravochnik himika. 2-e izd. T. 1 / Gl. red. B. P. Nikol'skij. M.; L.: GNTIHL, 1962. S. 394–397.*

20. *Filatov I. S. Dijelektriceskie svojstva polimernyh materialov v razlichnyh klimaticeskikh uslovijah.* Novosibirsk: Nauka, 1978g. 132 s.

## ФИЗИКА

---

21. Fur'e-spektrometry infrakrasnye FSM. Rukovodstvo k jekspluatacii SPBI.001.00.000.00 RJE, SPb., 2004.
22. Jelektricheskie svojstva polimerov / Pod red. B. I. Sazhina. 3-e izd. Pererab. L., 1986. S. 191–219.
23. Jenciklopedija polimerov: V 3 t. T.1. M.: Sovetskaja jenciklopedija, 1972. 1224 s.
24. *Gorokhovatsky Y. A., Temnov D. E., Kozevnikova N.* Elektret Properties of Fiber Polymer Materials on the Polypropylene Basis // III international conference on Advances In Processing, Tesing and Application of Dielectrices Materials (APTADM 2007), Septembre 26–28, 2007, Wraclaw, Poland / Oficyna Wydawnicza Politechniki Wroclawskiej, Wroclaw, 2007. P. 191–193.
25. *Tyczkowski J., Kryszewski M., J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polim. Sym.* 1984. V. 38. P. 149.