Ю. А. Гороховатский, Д. Э. Темнов, О. В. Чистякова, Б. А. Тазенков, Л. Б. Анискина, А. С. Викторович, Н. О. Кожевникова

ТЕРМОАКТИВАЦИОННАЯ И ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИИ ПЛЕНОК И ВОЛОКОН ПОЛИПРОПИЛЕНА

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 04-02-81034-Бел2004_а)

Проведено исследование формирования и релаксации электретного состояния пленок и волокон полипропилена методами ИК-спектроскопии и термостимулированной релаксации потенциала. Установлено, что улучшение электретных свойств волокон данного полимера по сравнению с пленками связано с особенностями стереоизомерической структуры полимера. Уточнены механизмы формирования и релаксации электретного состояния в исследуемых материалах, определены параметры электрически активных дефектов, ответственных за эти механизмы.

В последние годы широкое применение находят разнообразные устройства, в основу работы которых положены электрические и механические свойства различных диэлектрических материалов, и в частности — полимерных пленок и

91

волокнитов на основе полипропилена (ПП). Так, тонкопленочные полимерные материалы на основе ПП находят широкое применение в качестве электрических изоляторов, конденсаторов и т. п. В то же время волокнистый полипропилен обладает целым рядом характерных особенностей: высокой поверхностной плотностью заряда в электризованном состоянии, стабильностью электретной разности потенциалов. Сочетание указанных свойств делает полимерные волокниты незаменимыми, прежде всего при изготовлении фильтров для отчистки газовых и жидких сред. Само по себе наличие волокнистой структуры уже говорит о том, что объект обладает фильтрующими свойствами. При поляризации подобного материала эффективность таких электретных фильтров значительно повышается. В этом случае речь заходит о высокоэффективном устройстве, которое может задерживать даже частицы аэрозоля. В связи с этим постоянно повышаются требования к величине и стабильности электретного заряда, определяющего эксплуатационные характеристики электретных фильтров. Технические характеристики этих изделий, их временная, температурная стабильность определяются в конечном итоге процессами накопления, переноса и релаксации заряда в полипропилене. Знание механизмов этих процессов, параметров электрически активных дефектов открывает возможности прогнозирования и целенаправленного изменения их функциональных свойств. Таким образом, изучение процессов накопления и релаксации заряда в тонкопленочных и волокнистых материалах необходимо для прогнозирования и целенаправленного изменения функциональных свойств различных технических устройств, выполненных на их основе.

С другой стороны, полипропилен как объект исследования обладает ценным сочетанием свойств, изучение которых привлекает внимание многих исследователей, работающих не только в области переработки и применения полимерных материалов, но и в области теории макромолекулярной химии и физики.

Решающее влияние на свойства полипропилена и изделий из него оказывает молекулярная и надмолекулярная структура полимерной цепи [1].

Следует отметить, что полипропилен характеризуется более сложной молекулярной структурой, чем большинство производимых промышленностью полимеров, так как, помимо химического состава мономера, среднего молекулярного веса и молекулярновесового распределения, на его структуру оказывает влияние пространственное расположение боковых групп по отношению к главной цепи. В зависимости от типа и соотношения присутствующих стереоизомеров свойства полипропилена изменяются в широком диапазоне [2].

Открытие стереоспецифической полимеризации положило начало новому этапу в исследовании структуры и свойств полипропилена. В зависимости от условий полимеризации структура полипропилена может быть нескольких типов, которые различаются пространственным расположением метильных групп по отношению к главной цепи полимера.

а) Изотактическая структура — все группы CH₃ находятся по одну сторону от плоскости цепи:

 $\begin{array}{c|c} -CH_2-CH-CH_2-CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3\\ | & | & |\\ CH_3 & CH_3 & CH_3 & CH_3 \end{array}$

В действительности, однако, макромолекулы изотактического полипропилена имеют третичную симметрию, так как группы CH₃ вдоль главной углеводородной цепи располагаются по спирали.

б) Синдиотактическая структура — группы СН₃ располагаются строго последовательно по разные стороны от плоскости цепи:

$$\begin{array}{ccc} CH_3 & CH_3 \\ | \\ -CH_2 - CH - CH_2 - CH - CH_3 \\ | \\ CH_3 & CH_3 \end{array}$$

Изотактическая и синдиотактическая молекулярные структуры могут характеризоваться различной степенью совершенства пространственной регулярности.

Структуру с неупорядоченным расположением метильных групп называют атактической:

$$\begin{array}{cccc} CH_3 & CH_3 & CH_3 \\ | & | \\ CH_2 - CH - CH_2 - CH - CH_2 - CH - CH_2 - CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

Промежуточное положение между чисто атактической и чисто изотактической структурами занимают стереоблокполимеры, в макромолекулах которых регулярно чередуются различные по длине изотактические и атактические участки.

На рис. 1 показаны типы пространственной структуры цепи линейного полипропилена.



Рис. 1. Пропиленовые цепочки: *а* — с изотактической, *б* — со стереоблочной, *в* — с атактической, *г* — с синдиотактической структурами

Стереоизомеры полипропилена (изотактические, синдиотактические, атактические и стереоблочные) существенно различаются по механическим, физическим и химическим свойствам. Атактический полипропилен представляет собой каучукоподобный продукт с высокой текучестью, температурой плавления $T_{nn} = 80 \,^{\circ}C$, плотностью $\rho = 0.85 \, \text{г/см}^3$, он хорошо растворяется в диэтиловом эфире и в холодном Н-гептане. Изотактический полипропилен по своим свойствам [1] выгодно отличается от атактического; в частности, он обладает более высоким модулем упругости, большей плотностью (0,90-0,91 г/см³), высокой температурой плавления (165–170 °C), лучшей стойкостью к действию химических реагентов и т. п. В отличие от атактического полимера, он растворим лишь в некоторых органических растворителях (тетралине, декалине, ксилоле, толуоле), причем только при температурах выше 100 °C. Стереоблок-полимер полипропилена при исследованиях с помощью рентгеновских лучей обнаруживает определенную кристалличность, которая не может быть такой же полной, как у чисто изотактических фракций, поскольку атактические участки вызывают нарушения в кристаллической решетке. Наконец, синдиотактический полипропилен по своим свойствам больше всего похож на изотактический, но отличается от последнего значительно большей ударной прочностью [3].

Определение стереоизомерного состава полипропилена обычно производят методами ИК-спектроскопии [3] или методом последовательного экстрагирования, основанным на резком различии в растворимости аморфной и кристаллической фракций. Как правило, экстрагирование осуществляют кипящими растворителями в такой последовательности: вначале из полипропилена ацетоном экстрагируют маслообразные, низкомолекулярные атактические полимеры, затем эфиром — высокомолекулярные атактические каучукоподобные полимеры и парафиновыми углеводородами C_5 — C_7 — стереоблочные фракции со все более высокими молекулярным весом и степенью кристалличности. Точность разделения стереоблочных фракций, однако, весьма относительна, так как при последовательном экстрагировании их парафиновыми углеводородами из полипропилена извлекаются также и изотактические полимеры низких молекулярных весов. Остаток после экстракции кипящим H-гептаном представляет собой изотактический полимер; его количество, выраженное в процентах, служит показателем изотактичности полимера [4].

В связи с вышесказанным целью настоящей работы являлось определение и сравнение механизмов накопления и релаксации заряда в пленочном и волокнистом полипропилене, а также соотнесение этих механизмов с надмолекулярной структурой данного полимерного материала.

Эксперимент

ИК-спектроскопия

С помощью двухлучевого спектрофотометра ИКС-29 измерялись ИКспектры пропускания исследуемых материалов в диапазоне 4200–400 см⁻¹. Исследовались промышленные пленки толщиной 15 мкм, а также волокна диаметром около 2 мкм полипропилена, изготовленные по технологии экструдирования волокон из расплава полимера (melt-blowing). В первом случае образцы представляли собой неметаллизированные пленки, запрессованные в дюралюминиевые пяльцы с внешним диаметром 40 мм и внутренним — 34 мм.

В случае волокнистой структуры для снятия ИК-спектров применялась специальная измерительная ячейка (рис. 2), предотвращающая рассеяние излучения на отдельных волокнах.



Рис. 2. Измерительная ячейка для снятия ИК-спектров пропускания волокон полипропилена

Между пластинками бромида калия КВг 1 находилась жидкость с показателем преломления, близким к показателю преломления полипропилена. Такой жидкостью с достаточной степенью точности являлось высоковакуумное масло ВС1 2. Полимерное волокно 3 располагалось между этими пластинками. Бромид калия, использованный в конструкции измерительной ячейки, прозрачен в области спектра 4200–400 см⁻¹ и, таким образом, он не изменял спектр пропускания полимерного волокна.

Подобная методика используется обычно для снятия ИК-спектров порошкообразных материалов и смесей, а для волокнистых материалов была применена впервые.

На рис. 3 приведен спектр пропускания пленочного полипропилена, который обнаруживает все характерные для этого материала полосы (табл. 1), а на рис. 4 — спектр волокнистого полипропилена.



Рис. 3. ИК-спектр пропускания пленочного полипропилена в областях: $a - 4200-1200 \text{ см}^{-1} \text{и} \delta - 1400-400 \text{ см}^{-1}$

Таблица 1

Соотнесение полос ИК-спектра пропускания пленочного полипропилена по литературным данным [5]

Номер на графике	Волновое число, см ⁻¹	Отнесение полос	
v 1	2838	Валентные симметричные колебания CH ₂	
v 2	1468	Ножничные колебания СН ₂	
v 3	1398	Ножничные симметричные колебания СН ₃	
ν4	1328	Веерные колебания CH ₂	
v 5	1278	Веерные колебания CH ₂	
ν6	1376	Ножничные симметричные колебания СН ₃	
ν7	1303	Веерные колебания CH ₂	
ν 8	1253		
ν9	1167	Валентные асимметричные колебания CH ₂	
v 10	1000	Кристаллическая полоса изотактического полипропилена (продольные колебания С-С)	
v 11	976	Кристаллическая полоса синдиотактического полипро- пилена (продольные колебания С-С)	
v 12	846	Веерные колебания СН ₃	



Рис. 4. ИК-спектр пропускания волокнистого полипропилена в областях: $a - 4200 - 1200 \text{ см}^{-1}$ и $\delta - 1400 - 400 \text{ см}^{-1}$

По технологии изготовления, волокна должны представлять собой практически монокристалл [3]. Полоса 976 см⁻¹ на рис. 4, δ , как было сказано выше, является кристаллической полосой синдиотактического полипропилена, и она достаточно глубока, чтобы можно было говорить о том, что волокно полипропилена является практически монокристаллом синдиотактического полипропилена. Увеличение процентного содержания синдиотактической фазы происходит, по-видимому, в процессе экструдирования волокон и должно оказывать влияние на электретные свойства полимерных материалов на основе ПП, изготовленных по технологии melt-blowing.

Термостимулированная релаксация потенциала

Методом термостимулированной релаксации поверхностного потенциала (ТСРП) исследовались пленки (d = 15 мкм) и волокна (d = 2 мкм) полипропилена, предварительно поляризованные в поле положительного или отрицательного коронного разряда. Преимущество данного метода по сравнению с методом термостимулированной деполяризации (ТСД) состоит в том, что исследование ТСРП производится бесконтактным способом, и таким образом исключается влияние верхнего электрода, что наиболее полно соответствует режиму, в котором эти материалы эксплуатируются [6, 7]. Кривые температурного спада потенциала как для положительно, так и для отрицательно заряженных образцов были получены при двух скоростях нагрева, что позволило определить параметры электрически активных дефектов, участвующих в релаксационных процессах, численными методами на основе регуляризирующих алгоритмов Тихонова [8].

На рис. 5 приведены кривые зависимости поверхностного потенциала V от температуры T для положительно и отрицательно заряженных пленок полипропилена, а на рис. 6 — соответствующие кривые для волокон этого полимера. Все кривые получены при скорости нагревания образцов порядка нескольких сотых градуса в секунду.



Температура, К

Рис. 5. Спектры ТСРП для пленок полипропилена, поляризованных в поле: *I* — положительного коронного разряда, *2* — отрицательного коронного разряда, *3* — модуль кривой 2

Сравнение кривых V = f(T) (рис. 5) для положительно и отрицательно заряженных пленочных образцов позволяет сделать следующие выводы:

• В области низких температур наблюдается асимметрия спада потенциала относительно знака заряда. Наблюдаемая асимметрия спада может быть объяснена, если предположить, что для зарядов отрицательной полярности существуют как глубокие, так и более мелкие ловушки, опустошающиеся при температурах 300–350 K, а для зарядов положительной полярности мелкие ловушки либо отсутствуют, либо их концентрация незначительна. • В области высоких температур наблюдается совпадение кривых, свидетельствующее о независимости механизма релаксации заряда от знака носителей. В этой области температур релаксация заряда происходит, по-видимому, за счет равновесной проводимости.



Рис. 6. Спектры ТСРП для волокон полипропилена, поляризованных в поле: *1* — положительного коронного разряда, *2* — отрицательного коронного разряда, *3* — модуль кривой 2

Зависимость потенциала от температуры не является монотонной, наблюдаются два спада в области температур $T_1 = 315 - 325$ К и $T_2 \approx 360 - 370$ К, что согласуется с результатами исследований других авторов [9, 10].

Сравнение кривых V = f(T) (рис. 6) для положительно и отрицательно заряженных волокнистых образцов позволяет сделать вывод о том, что спад потенциала симметричен относительно знака заряда на всем температурном интервале. Можно заметить, что зависимость потенциала от температуры не является монотонной. Так же как и в случае с пленками, наблюдаются два характерных спада в области температур $T_1 \approx 350$ К и $T_2 \approx 430$ К. Следует отметить, что как первый, так и второй характерный спады потенциала смещены в волокнитах в сторону более высоких температур, что свидетельствует либо об увеличении энергии активации, либо об уменьшении частотных факторов соответствующих релаксационных процессов.

Для однозначного определения этих параметров — энергии активации и частотного фактора — была проведена обработка данных (рис. 7–10) с использованием регуляризирующих алгоритмов Тихонова [8]. Такая обработка позволила восстановить функции распределения электрически активных дефектов (ЭАД) по энергиям для положительно и отрицательно заряженных образцов с одновременным определением эффективного частотного фактора. Критерием правильности выбора частотного фактора является совпадение максимумов функций распределения, полученных для двух различных скоростей нагрева [11].





Рис. 7. Кривые зависимости V = f(T) для положительно заряженных пленок ПП при двух скоростях нагрева: $I - \beta = 0.067$ K/c, $2 - \beta = 0.033$ K/c



Рис. 8. Кривые зависимости V = f(T) для отрицательно заряженных пленок ПП при двух скоростях нагрева: $I - \beta = 0,067$ K/c, $2 - \beta = 0,033$ K/c



Рис. 9. Кривые зависимости V = f(T) для положительно заряженных волокон ПП при двух скоростях нагрева: $1 - \beta = 0,05$ K/c, $2 - \beta = 0,025$ K/c

Рис. 10. Кривые зависимости V = f(T) для отрицательно заряженных волокон ПП при двух скоростях нагрева: $I - \beta = 0.05 \text{ K/c}, 2 - \beta = 0.025 \text{ K/c}$

Таблица 2

Основные параметры Э	Д в пленках и волокнитах
----------------------	--------------------------

Температура спада, К	Энергия активации, эВ	Частотный фактор, c^{-1}			
Пленки					
315–325	—				
360-370	0,70	10 ⁹			
Волокниты					
350	0,57	10 ⁷			
430	0,90	10 ⁹			

Анализ результатов

На рис. 11–14 приведены полученные с помощью численных методов функции распределения электрически активных дефектов (ЭАД) по энергиям для положительно и отрицательно заряженных образцов пленок и волокнитов на основе полипропилена.

Функция распределения ЭАД по энергиям для положительно заряженных пленочных образцов имеет один четко выраженный максимум, который можно объяснить либо разориентацией полярных структур, либо равновесной проводимостью в области высоких температур. Так как полипропилен является неполярным полимером, то наиболее вероятным является процесс перезахвата и движения пространственного заряда, инжектированного во время поляризации. Локализация заряда может осуществляться на границе кристаллической и аморфной фаз, имеющих разные проводимости. Возникновение объемных ловушек в таких материалах, как полипропилен, может быть связано в принципе с целым рядом структурных аномалий, таких как наличие примесей, дефектов мономерных единиц, нерегулярностей в цепях и несовершенств кристаллитов. Энергия активации равновесной проводимости, согласно проведенным расчетам, составляет $W_1 = 0,70 \pm 0,02$ эВ, частотный фактор $\omega_1 = 10^9$ с⁻¹. Полученное значение энергии активации количественно согласуется с результатами исследований других авторов [12].

Анализ функции распределения ЭАД по энергиям для отрицательно заряженных пленочных образцов показывает, что, помимо основного релаксационного процесса с параметрами $W_1 = 0$, 70 ± 0.02 эВ и $\omega_1 = 10^9$ с⁻¹ развивается дополнительный релаксационный процесс, связанный с опустошением более мелких ловушек для отрицательных носителей заряда. Спад потенциала за счет опустошения этих ловушек происходит в области низких температур до начала процесса равновесной проводимости. Однозначное определение параметров данных ловушек представляется затруднительным вследствие слабого разрешения процесса на энергетическом спектре. Можно лишь констатировать, что данные ловушки имеют энергию активации $W_2 < 0.70$ эВ и располагаются в приповерхностной зоне.

Совпадение энергии активации релаксационного процесса в области высоких температур для пленочных образцов, обработанных в отрицательной и положительной короне, можно объяснить, если предположить, что данный процесс не зависит от знака носителей заряда и, по всей видимости, обусловлен равновесной проводимостью диэлектрика.

Для волокнистых образцов функция распределения плотности вероятности по энергии как для положительной, так и для отрицательной короны имеет два четко выраженных максимума, соответствующих двум типам релаксационных процессов.

В высокотемпературной области спектра релаксация заряда может происходить так же, как и в пленках, за счет разориентации полярных структур, либо за счет равновесной проводимости. Энергия активации данного процесса составляет $W_2 = 0.90 \pm 0.03$ эВ, частотный фактор $\omega = 10^9$ с⁻¹.



Рис. 11. Версии функции распределения по энергиям, восстановленные для положительно заряженных волокнитов ПП для двух скоростей нагрева при трех значениях частотного фактора: $a - \omega = 10^8 \text{c}^{-1}, \delta - \omega = 10^9 \text{c}^{-1}, \delta - \omega = 10^{10} \text{c}^{-1}$

Рис. 12. Версии функции распределения по энергиям, восстановленные для отрицательно заряженных волокнитов ПП для двух скоростей нагрева при трех значениях частотного фактора: $a - \omega = 10^8 c^{-1}, \ \delta - \omega = 10^9 c^{-1}, \ \epsilon - \omega = 10^{10} c^{-1}$



ЭАД по энергиям, восстановленные для положительно заряженных пленок ПП для двух скоростей нагрева при трех значениях частотного фактора: $a - \omega = 10^8 c^{-1}, \ \delta - \omega = 10^9 c^{-1}, \ \epsilon - \omega = 10^{10} c^{-1}$

Рис. 14. Версии функции распределения ЭАД по энергиям, восстановленные для отрицательно заряженных пленок ПП для двух скоростей нагрева при трех значениях частотного фактора: $a - \omega = 10^8 c^{-1}$, $\delta - \omega = 10^9 c^{-1}$, $\epsilon - \omega = 10^{10} c^{-1}$

В области низких температур релаксация заряда происходит за счет опустошения приповерхностных ловушек, энергия активации которых составляет $W_1 = 0.57 \pm 0.02$ эВ, частотный фактор $\omega = 10^7 \text{ c}^{-1}$.

Сравнение расчетных данных, полученных в ходе проведения исследования, показывает, что электретные свойства пленок и волокнитов имеют ряд отличий, обусловленных различием их структуры и технологии производства.

Спектры ТСРП для волокнитов более симметричны, чем в случае с пленками. У волокнитов наблюдается симметрия спада потенциала в интервале температур 300–440 К. В случае с пленками кривые ТСРП совпадают лишь в области температур 360–400 К. Для температур 300–360 К наблюдается асимметрия спада потенциала относительно знака короны.

Спад потенциала в волокнитах по сравнению с пленками, как уже отмечалось, происходит при более высоких температурах. В пленках спады наблюдаются при $T_1 \approx 315-325$ К и $T_2 \approx 360-370$ К, в волокнитах — при $T_1 \approx 350$ К и $T_2 \approx 430$ К.

Следует отметить, что наиболее существенным отличием электретного состояния волокнитов является как раз его повышенная стабильность по сравнению с пленками, что имеет важное практическое значение и может быть объяснено следующими причинами:

электретные свойства полимерного материала в определенной мере зависят от размеров его структурных элементов. Размеры волокон исследуемых образцов составляют ~2 мкм, толщина пленок оценивается величиной в 15 мкм. Меньшие размеры волокон по сравнению с толщиной пленок приводят к затруднению молекулярной подвижности в волокнитах (так называемые стерические затруднения);

• повышенная электретная стабильность волокнитов может быть объяснена в рамках модели нейтральных молекул с положительной электронной недостаточностью, т. е. оксигенов. Последние, выступающие в качестве эффективных электронных ловушек, могут образовываться в большом количестве во время технологического процесса изготовления полимерного волокнистого материала, сопровождающегося существенным увеличением кислородсодержащих дефектов на поверхности полимера. Наиболее сильно окислительные процессы развиваются при получении волокнистых материалов по технологии «melt-blowing», в которой расплав полимера распыляется потоком сжатого воздуха. Распыление расплава при температурах наибольшей текучести, близких к температуре интенсивной термоокислительной деструкции полимера, приводит к ионизации и разрыву макромолекул, к возникновению в них ненасыщенных связей, выполняющих функции нейтральных центров захвата;

• изменение изомерической структуры полипропилена, т. е. увеличение доли синдиотактической фазы по сравнению с изотактической, что увеличивает ударную прочность полимера [3] и, возможно, приводит также к изменению электрических свойств.

Для определения того, какая из этих причин является определяющей для улучшения электретных свойств волокнистого полипропилена по сравнению с пленками ПП, требуются дополнительные исследования.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Иванюков Д. В., Фридман М. Л. Полипропилен (свойства и применение). М., 1974.

2. Лущейкин. Г. А. Полимерные электреты. 2-е изд. перераб. и доп. М., 1984.

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

4. Гуль В. Е., Кулезнев В. Н. Структура и механические свойства полимеров. М., 1994.

5. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Т. 1. Кристаллическая структура, морфология, дефекты. М., 1976; Т. 2. Зарождение рост и отжиг кристаллов. М., 1979; Т. 3. Плавление кристаллов. М., 1984.

6. Гороховатский Ю. А., Бордовский Г. А. Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков. М., 1991.

7. Электреты / Под ред. Г. Сесслера / Пер. с англ. М., 1983.

8. Тихонов А. Н., Арсенин В. Я. Методы решения некорректных задач. М., 1986.

9. Jain V., Mittal A. Air gap thermally stimulated discharge current on unstretched and stretched polypropylene film thermoelectret // Journal of materials science letters. 2000. No 19. P. 523–527.

10. Jain V., Mittal A. Charge storage studies of unstretched and stretched polypropylene film electrets using short circuit TSDC technique // Journal of materials science letters. 2000. N_{D} 19. P. 613–618.

11. Gorokhovatsky Yu., Temnov D., Marat-Mendes J. N., Dias C. J. M., Das-Gupta D. K. J. Appl. Physics. 83 (10). 5337–5341, 1998.

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

> Yu. Gorokhovatski, D. Temnov, O. Chistiakova, B. Tazenkov, L. Aniskina, A. Victorovich, N. Kojevnikova

THERMOACTIVATIONAL AND INFRARED SPECTROSCOPY OF POLYPROPYLENE FILMS AND FIBRES

A research of the formation and relaxation of electrets state of polypropylene films and fibres conducted with the application of methods IK-spectroscopy and thermostimulated relaxation of the potential is described.