

**СТАБИЛЬНОСТЬ ЭЛЕКТРЕТНОГО ЗАРЯДА  
В ПЛЕНКАХ И ВОЛОКНИТАХ ПОЛИЭТИЛЕНА,  
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПАРАМИ ТРИХЛОРИДА ФОСФОРА**

[Работа выполнена при поддержке РФФИ  
(гранты № 06-02-81034-Бел\_а; № 06-03-81010-Бел\_а)]

*Рассматривается задача стабилизации электретного заряда в пленках и волокнистых полиэтилена высокого давления. Показано, что одним из перспективных направлений решения этой задачи является химическая модификация поверхности полимеров парами трихлорида фосфора. Было установлено, что в результате обработки пленок и волокон происходит формирование на поверхности полимера функциональных группировок, способных эффективно захватывать и удерживать электретный гомозаряд.*

*A. Rychkov, D. Rychkov, S. Trifonov*

**ELECTRET CHARGE STABILITY IN FILM  
AND FIBROUS POLYETHYLENE MODIFIED  
BY PHOSPHORUS TRICHLORIDE VAPORS**

*The problem of electret charge stabilization in both film and fibrous low density polyethylene has been studied. It has been shown that one of the most promising solutions could be the implementation of polymer surface modification with phosphorus trichloride vapors. The treatment of film and fibrous polyethylene with phosphorus trichloride vapors results in the formation of functional groups capable of effective trapping and storage of electret homocharge.*

К настоящему времени электретные свойства полиэтилена высокого давления (ПЭВД) исследованы достаточно подробно [1–5]. В силу этого обстоятельства данный полимер широко используется в современной физике электретов как модельный объект, удобный для экспериментально-теоретического изучения процессов накопления и транспорта неравновесного гомозаряда. Однако электреты из ПЭВД сильно уступают по стабильности заряда многим хорошо известным электретным материалам [1–3], например, таким, как полипропилен (ПП), и особенно политетрафторэтилен (ПТФЭ) и его сополимеры [4]. Поэтому, несмотря на очевидную коммерческую привлекательность, электреты на базе ПЭВД широкого практического использования в современной технике и технологиях не получили.

Вместе с тем понятно, что сравнительно недорогие, но достаточно стабильные электретные материалы могли бы быть востребованы в самых разных отраслях производства [3, 4, 6, 7]. Здесь следует особо отметить одно из новых, перспективных направлений использования полимерных электретов. Речь идет об электретных волокнистых фильтроэлементах для тонкой очистки многофазных сред [8–11]. Установлено, что полимерные волокнисты в электретном состоянии практически в два раза увеличивают эффективность фильтрации по сравнению с традиционными фильтрами. При этом электрическое поле волок-

нитов (при плотности заряда  $0,7-0,9$  нКл/см<sup>2</sup>) оказывает стимулирующее действие на иммобилизацию и метаболизм микроорганизмов на волокнистых носителях биомассы. В результате скорость прироста биомассы возрастает на 30–120%, увеличивая эффективность биологической очистки жидких сред. Очевидно, что для дальнейшего развития этого интересного направления необходимы электретенные волокиты на основе ПЭВД с большей плотностью заряда и более высокой его стабильностью. Таким образом, проблема стабилизации гомозаряда в электретах на основе ПЭВД представляет не только чисто научный, но и практический интерес.

Сравнительно недавно, на примере ряда неполярных полимерных пленок, было показано [12–15], что одним из действенных способов повышения стабильности электретенного состояния является направленная химическая модификация поверхности полимеров парами трихлорида фосфора. В результате такой модификации в поверхностные макромолекулы полимера встраиваются фосфорсодержащие группировки, которые, как оказалось, представляют собой энергетически глубокие ловушки и способны эффективно удерживать электретенный заряд. В данной работе предпринята попытка использовать аналогичный подход применительно не только к пленкам, но и к волокнистым на основе ПЭВД. Поэтому цель исследования состояла в изучении влияния модифицирующего воздействия паров трихлорида фосфора на электретенные характеристики указанных объектов.

### *Образцы, техника и методика эксперимента*

Исходные материалы для исследования представляли собой пленки ПЭВД толщиной 150 мкм и волокниты ПЭВД толщиной 1,5 мм. Образцы волокнитов были изготовлены по технологии [8] «melt-blowing» в Институте механики металлополимерных систем им. В. А. Белого (г. Гомель, Беларусь) и имели среднюю толщину волокон порядка 1–5 мкм. Электронно-микроскопические исследования [16] показали, что укладка полимерных волокон в материале носит стохастический характер и характеризуется сильной неупорядоченностью.

Для модифицирования поверхности указанных материалов парами трихлорида фосфора использовалась химическая нанотехнология, основанная на принципах метода молекулярного наслаивания [17]. Процесс осуществлялся на установке проточного типа [13]. Установка включает в себя систему осушки газа-носителя, ёмкости с низкомолекулярными реагентами, реактор и систему поглощения газообразных продуктов реакции. В качестве газа-носителя использовали осушенный воздух. Для осушки и очистки воздух пропускали через последовательно расположенные адсорбенты с силикагелем, цеолитом и пентаоксидом фосфора.

Синтез низкоразмерных фосфорсодержащих структур на поверхности проводили следующим образом: газ-носитель, подаваемый компрессором, проходя через систему осушителей, в зависимости от режима работы поступал или в ёмкость с модифицирующими реагентами, или в ёмкость с водой. Насыщенный парами низкомолекулярного вещества ( $PCl_3$ ) газ-носитель поступал в реактор, куда предварительно помещали образцы полимеров в виде пленок или волокнитов.

Из реактора поток вместе с парами непрореагировавшего летучего реагента и образовавшегося в результате химического взаимодействия галогенводорода попадал в поглотитель. Расход газа-носителя составлял  $\sim 100 \text{ см}^3/\text{мин}$ , температура и время синтеза составляли соответственно 323 К и 20 минут. После проведения обработки физически сорбированные хлорид и HCl удаляли потоком осушенного воздуха до прекращения их выделения на выходе из реактора.

Определение содержания фосфора в модифицированных продуктах проводили по методике, описанной в работе [18]. Метод основан на полном разложении органического вещества концентрированной серной кислотой в присутствии азотнокислого аммония. При этом весь фосфор окисляется до фосфорной кислоты и определяется фотоколориметрически при  $\lambda = 590 \text{ нм}$  в кюветах с толщиной слоя 30 мм.

Дифференциальные ИК-спектры модифицированных полимеров получали на двухлучевом спектрометре марки ИКС-29 в диапазоне от 400–4000  $\text{см}^{-1}$ . Модифицированные образцы полиэтилена в виде пластинок 30x15 мм закреплялись в специальные рамки и помещались в прибор.

Дифференциальный термический анализ (ДТА) полимеров проводили на дериватографе системы «Паулик-Паулик-Эрдей» (Венгрия) в интервале температур от 20 до 700 °С при скорости линейного нагрева образцов 5 К/мин в атмосфере воздуха. Дериватограф позволяет одновременно проводить термогравиметрический (ДТГА) и дифференциально-термический анализы (ДТА).

Электретоное состояние в исследуемых материалах формировали путем зарядки образцов в коронном разряде при комнатной температуре в течение 30 секунд. Для этого использовалась установка [4] с управляющим сетчатым электродом, позволяющим получать образцы с одинаковым заданным значением начального поверхностного потенциала  $V_0$ .

Стабильность гомозаряда электретов исследовали методами изотермической (ИТРПП) и термостимулированной (ТСРПП) релаксации поверхностного потенциала [4]. В обоих случаях поверхностный потенциал измерялся бесконтактным способом. Использовался метод динамического конденсатора, в котором емкость между измерительным электродом и заряженной поверхностью электрета модулировалась за счет вынужденных колебаний измерительного электрода с частотой 120 Гц.

### *Результаты и их обсуждение*

На первом этапе исследования модифицированные образцы были протестированы на предмет изменения физико-химических характеристик их поверхности в результате обработки парами трихлорида фосфора. Химико-аналитическими методами было установлено [19], что, например, в модифицированных пленках ПЭВД содержание фосфора составляет  $\sim 0,4 \text{ масс. \%}$ .

Результаты ИК-спектроскопических исследований (рис. 1) позволяют сделать вывод о существенных изменениях, происходящих на поверхности при модификации ПЭВД. В спектре модифицированных образцов появляются полосы поглощения, характерные для колебаний фосфорных соединений в областях 1000  $\text{см}^{-1}$  (валентные колебания Р-О-связи в группировках Р-О-Alk) и 1160  $\text{см}^{-1}$  (деформационные колебания Р = О-связи) [20]. Кроме того, были обнаружены полосы поглощения с максимумами 1650  $\text{см}^{-1}$  (валентные колебания

C = C-связи, вызванные введением нового заместителя) и  $1450\text{ см}^{-1}$  (деформационные колебания C-H-связи в замещенных полиэтиленах). Проведение парофазного гидролиза фосфорсодержащих пленок приводит к появлению полос поглощения, связанных с колебаниями OH-группировок, в областях  $2670\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания) и  $940\text{ см}^{-1}$  (неплоские деформационные колебания) (рис. 1) [20].

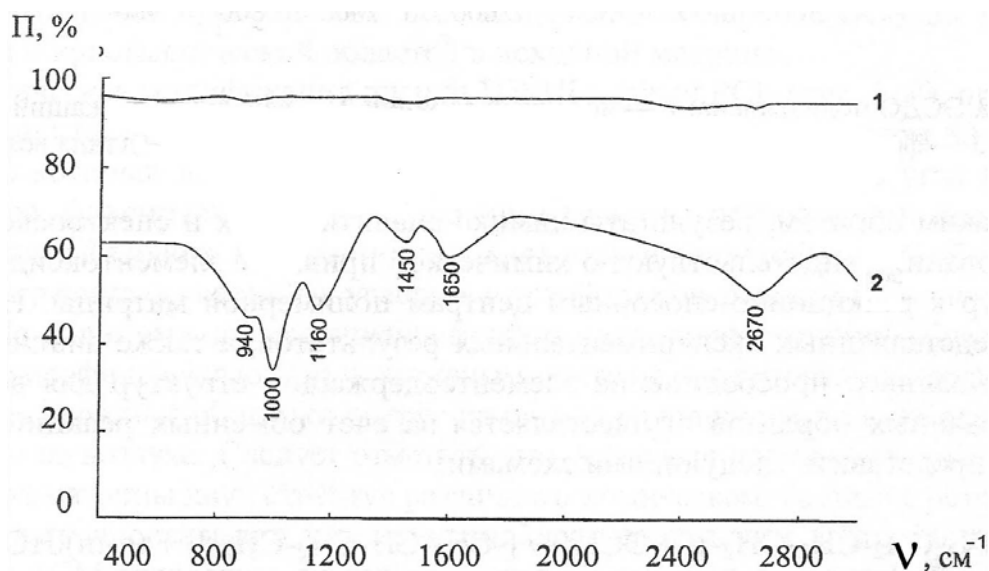
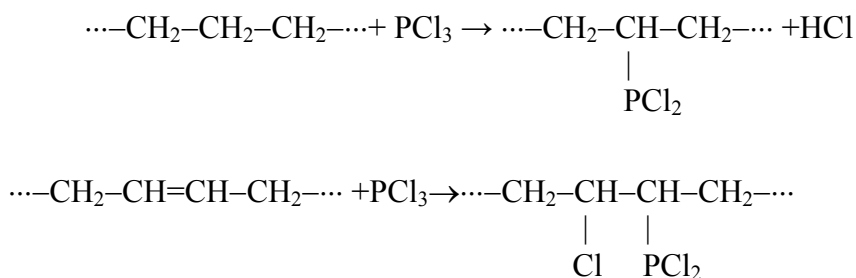
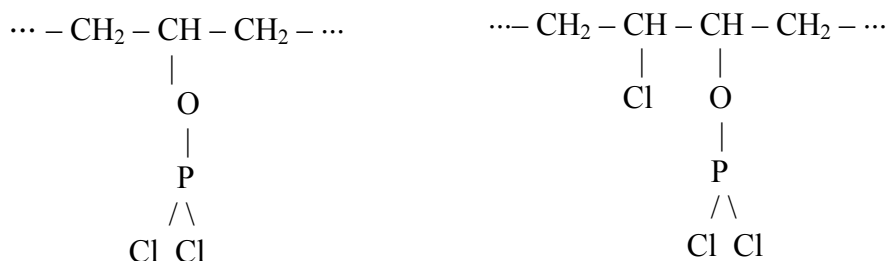


Рис. 1. Дифференциальные ИК-спектры пленок полиэтилена высокого давления: 1 — исходный образец; 2 — образец, модифицированный парами трихлорида фосфора

Приведенные результаты химико-аналитических и спектроскопических исследований позволяют предположить, что в результате химической модификации полиэтилена прививка фосфорсодержащих структур может происходить за счет обменных реакций по следующим схемам:



Таким образом, происходит химическая прививка фосфорсодержащих наноструктур к реакционно-способным центрам полимерной матрицы. В первом случае такими центрами могут являться физические дефекты, образующиеся при формировании надмолекулярных структур. Во втором случае в качестве таких центров выступают двойные связи в углеродной цепочке, которые всегда в качестве дефектов присутствуют в макромолекулах полиолефинов [21]. В присутствии кислорода возможно также образование наноструктур вида



При обработке модифицированных образцов парами воды, а также при длительном хранении во влажной атмосфере происходит замещение хлорид-ионов на гидроксильные группировки, что подтверждают данные ИК-спектроскопии.

Наличие фосфорсодержащих наноструктур должно приводить к заторможенности молекулярной подвижности на поверхности модифицированного ПЭВД, что, в свою очередь, может способствовать повышению термостабильности материала. Действительно, в работе [19] на основании дериватографических исследований было показано, что в модифицированных парами  $\text{PCl}_3$  пленках ПЭВД практически все тепловые эффекты смещаются в область более высоких температур на 20-90 К.

На рис. 2 представлены результаты дифференциального термического анализа волоконитов ПЭВД. Масса навески исходных и модифицированных образцов была одинакова и составляла 42,0 мг. Как видно из рис. 2, введение фосфорсодержащих структур приводит к повышению термостабильности полимера. Самое значительное увеличение температуры экзотермического эффекта с 260 °С (исходный образец) до 340 °С (фосфорсодержащий) наблюдается на начальной стадии разложения (кривая 2). Вероятно, химическое модифицирование приводит к блокировке слабых элементов полимерной цепи, которые ответственны за начало деструкционного процесса.

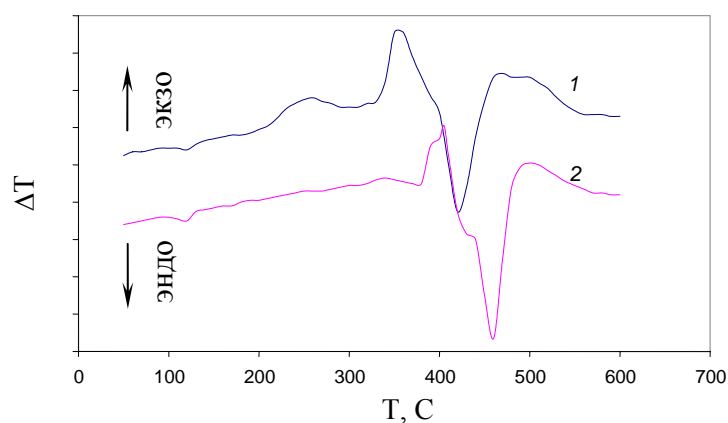


Рис. 2. Кривые ДТА: 1— исходных и 2 — модифицированных парами трихлорида фосфора волоконитов ПЭВД

Зависимости изменения потери массы исходного и модифицированных образцов от температуры, представленные на рис. 3, также свидетельствуют о

повышении термоустойчивости «melt-blown»-волокнита. На основании полученных термогравиметрических результатов были определены такие характеристики термостойкости полиэтилена, как температуры начала разложения, 10 и 50%-ной потери массы, величина твердого остатка при 500 °С (см. табл.).

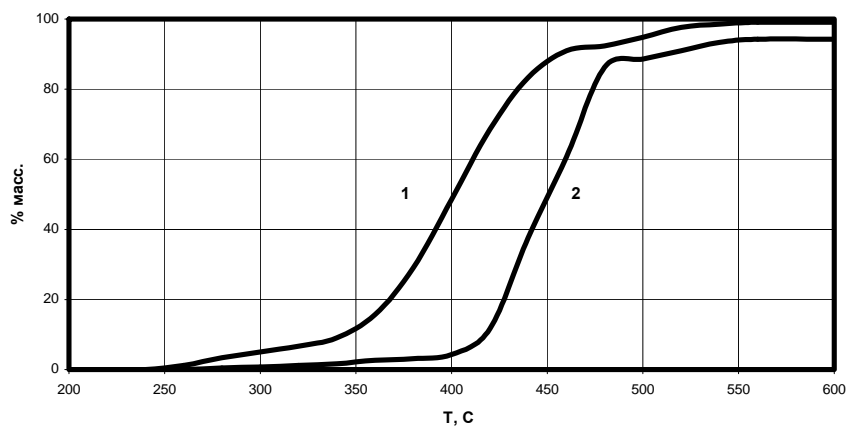


Рис. 3. Зависимость потери массы: 1 — исходного и 2 — фосфорсодержащего волокнита ПЭВД

**Характеристики термостабильности волокнитов ПЭВД**

Параметр	Исходный образец	Фосфорсодержащий образец
Температура начала разложения, °С	240	280
Температура 10% потери массы, °С	340	420
Температура 50% потери массы, °С	400	450
Коксовый остаток при 500 °С, %	5	11,5

При изменениях химического состава и строения поверхности неполярных полимеров обычно наблюдаются изменения и электретных свойств [4]. Эта закономерность нашла подтверждение и в наших экспериментах с электретами из ПЭВД, модифицированных парами трихлорида фосфора. Так, по данным ТСРПП, стабильность электретного состояния в модифицированных пленках ПЭВД существенно увеличивается (рис. 4). Из представленных результатов видно, что электретное состояние в этом случае полностью разрушается лишь при температуре порядка 150–160 °С. В немодифицированных образцах релаксация электретного заряда заканчивается уже при температуре 110 °С, соответствующей плавлению кристаллитов в ПЭВД.

Экспериментальные результаты, полученные методом ИТРПП (рис. 5) при температуре 327 К, свидетельствуют о том, что в электретах из модифицированных пленок ПЭВД возрастает и временная стабильность заряда. Видно, что в исследованном временном интервале спад поверхностного потенциала электретов из пленок с поверхностными наноструктурами происходит значительно медленнее (кривая 2) по сравнению с немодифицированными образцами (кривая 1). Причем, стабильность гомозаряда модифицированных образцов по кинетике спада потенциала приближается к электретам из пленок полипропилена [4].

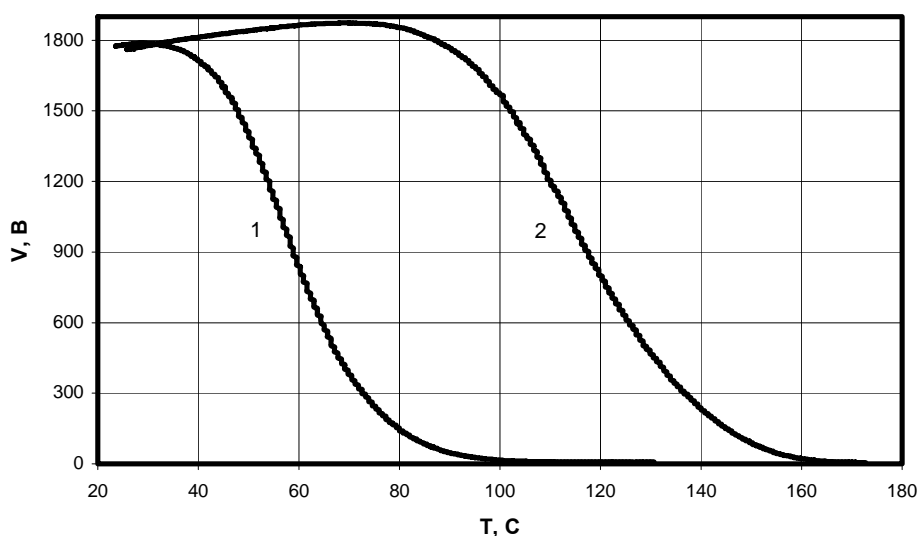


Рис. 4. Термостимулированная релаксация поверхностного потенциала электретов из пленок ПЭВД: 1 — немодифицированные образцы; 2 — образцы, модифицированные парами трихлорида фосфора

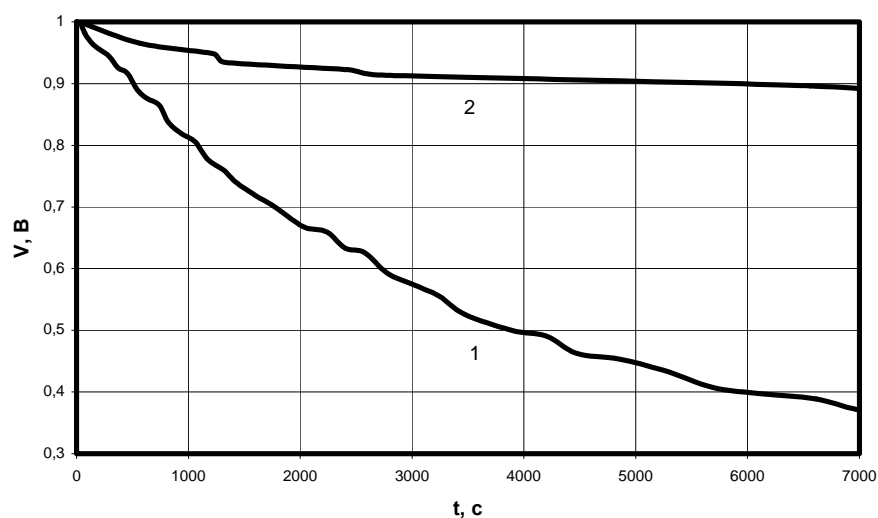


Рис. 5. Изотермическая релаксация поверхностного потенциала электретов из пленок ПЭВД, заряженных отрицательно: 1 — немодифицированные образцы; 2 — образцы, модифицированные парами трихлорида фосфора

Модификация «melt-blown»-волокнитов парами трихлорида фосфора также приводит к увеличению стабильности электретного состояния в этих материалах. Соответствующие результаты, полученные методом ИТРПП при температуре 332 К, представлены на рис. 6. Можно отметить, что, в отличие от пленочных образцов, относительная величина эффекта стабилизации гомозаряда за счет модификации у волокнитов меньше. Этому факту можно дать следующее объяснение. В технологии «melt-blowing» гранулы ПЭВД перерабатываются в

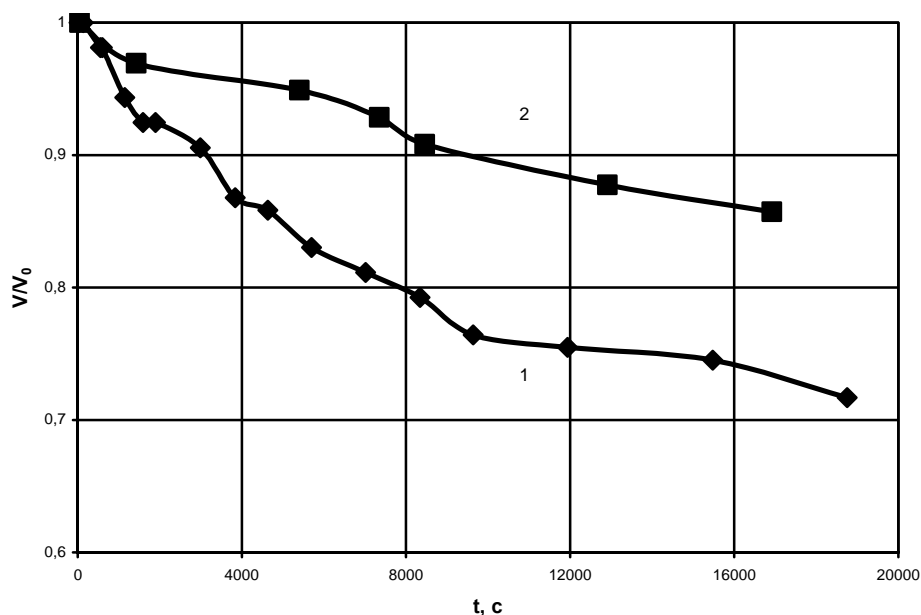


Рис. 6. Изотермическая релаксация поверхностного потенциала электретов из волокнитов ПЭВД: 1 — немодифицированные образцы; 2 — образцы, модифицированные парами трихлорида фосфора

экструдере при температурах, превышающих  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а затем расплав полимера распыляется потоком сжатого воздуха. При таких условиях интенсивно развиваются окислительные процессы. Причем наиболее активно в них участвуют дефекты полимерной цепи (двойные связи, концевые группы). В результате значительная доля реакционно-способных центров, подходящих для встраивания фосфорсодержащих группировок в поверхностные молекулы волокон, оказывается занятой. Это, очевидно, снижает эффект стабилизации заряда за счет модификации волокнитов парами  $\text{PCl}_3$ . Действительно, химико-аналитические исследования модифицированных волокнитов показали, что содержание фосфора в них меньше, чем у пленок ПЭВД, и составляет 0,3 масс.%. Вместе с тем, из сопоставления данных рис. 5 и рис. 6 следует, что волокниты, обработанные парами трихлорида фосфора, по стабильности заряда не уступают электретам из модифицированных пленок ПЭВД. Данный результат, по всей видимости, обусловлен особенностями строения «melt-blown»-волокнитов. По сравнению с пленками волокниты обладают гораздо более развитой поверхностью [16], и, как следствие, суммарное количество фосфорсодержащих группировок, играющих роль глубоких ловушек, оказывается примерно равным как для пленок, так и для волокнитов.

\* \* \*

Итак, все изложенное позволяет сделать выводы:

1. При газофазном модифицировании пленок и волокнитов на основе ПЭВД парами трихлорида фосфора происходит формирование фосфорсодержащих наноструктур, находящихся в прочной химической связи с поверхностными макромолекулами полимера.



2. Присутствие на поверхности пленок и волоконитов ПЭВД фосфорсодержащих наноструктур, с одной стороны, приводит к существенному росту термостабильности этих материалов, а с другой стороны, вызывает значительное увеличение стабильности электретного заряда.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Гольдаде В. А., Пинчук Л. С. Электретные пластмассы: физика и материаловедение. Минск, 1987.
2. Сесслер Г. Основы физики электретов // Электреты. М., 1983. С. 25–104.
3. Electrets / Third edition in two volumes / Volume 2 / Edited by R. Gerhard-Multhaupt. Laplacian Press. Morgan Hill. California, 1999.
4. Рычков А. А., Бойцов В. Г. Электретный эффект в структурах полимер—металл: Монография. СПб., 2000.
5. Toomer R., Lewis T. J. Charge trapping in corona-charged polyethylene films // J. Phys. D.: Appl. Phys. 1980. V. 13. P. 1343–1356.
6. Сесслер Г., Вест Дж. Применения // Электреты. М., 1983. С. 431–473.
7. Луцгейкин Г. А. Полимерные электреты. М., 1984.
8. Кравцов А. Г., Гольдаде В. А., Зотов С. В. Полимерные электретные фильтроматериалы для защиты органов дыхания / Под научн. ред. Л. С. Пинчука. Гомель, 2003.
9. Кравцов А. Г. Оптимизация электретного состояния полимерных волокнистых материалов // Химические волокна. 2001. № 3. С. 24–27.
10. Самсонова А. С., Алещенкова З. М., Ли Ю. Х. и др. Очистка сточных вод от дизельного топлива с помощью иммобилизованных микроорганизмов-деструкторов // Биотехнология. 2003. № 4. С. 83–87.
11. Макаревич А. В., Пинчук Л. С., Короткий М. В. и др. Носители биомассы аэробных биофильтров на основе полимерных волокнистых материалов // Пластические массы. 2004. № 8. С. 34–38.
12. Рычков А. А., Малыгин А. А., Трифонов С. А., Рычков Д. А. Влияние химического модифицирования поверхности политетрафторэтилена на его электретные свойства // Журнал прикладной химии. 2004. Т. 77. Вып. 2. С. 280–284.
13. Рычков А. А., Рычков Д. А., Трифонов С. А. Стабильность электретного состояния в полимерах с модифицированной поверхностью // Известия РГПУ: Естественные и точные науки: Научный журнал. СПб., 2004. № 4(8). С. 122–134.
14. Рычков А. А., Гороховатский Ю. А., Рычков Д. А., Кузнецов А. Е. Электретный эффект в неполярных фторполимерах с фосфорсодержащими наноструктурами на поверхности // Материалы, технологии, инструменты. № 3. Т. 10 (2005). С. 74–78.
15. Рычков А. А., Гороховатский Ю. А., Рычков Д. А., Кузнецов А. Е. Электретные материалы на основе неполярных полимеров с поверхностными фосфорсодержащими наноструктурами // Перспективные материалы. 2006. № 2. С. 19–25.
16. Гороховатский Ю. А., Кувишинова О. В., Рычков А. А., Темнов Д. Э. Электретный эффект волокнистых полимерных материалов // Известия РГПУ: Естественные и точные науки: Научный журнал. СПб., 2004. № 4(8). С. 122–134.
17. Малыгин А. А. Технология молекулярного наслаивания и некоторые области ее применения // Журнал прикладной химии. 1996, Т. 69. № 10. С. 1585–1593.
18. Баландина В. А., Гуревич Д. Б., Клещева М. С. Анализ полимеризационных пластмасс. Л., 1967.
19. Трифонов С. А., Соснов Е. А., Малыгин А. А. Газофазное модифицирование полиэтилена фосфор- и ванадийоксидными структурами и их влияние на термостабильность полимера // ПЛЕНКИ-2004: Материалы Международной НК. М., 2004. Ч. 2. С. 34–39.
20. Казицына Л. А., Куплетская Н. Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектрокопии в органической химии. М., 1979.
21. Катаев В. М., Попов В. А., Сажин Б. И. Справочник по пластическим массам. М., 1975. Т. 1.