

УДК 541.64:537.5

ЭЛЕКТРЕТНЫЙ ЭФФЕКТ ПРИ ДИСПЕРГИРОВАНИИ РАСПЛАВА ПОЛИЭТИЛЕНА

© 1997 г. Л. С. Пинчук, А. Г. Кравцов, Ю. В. Громыко

Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого Академии наук Беларуси
242652 Гомель, ул. Кирова, 32а

Поступила в редакцию 15.04.96 г.
Принята в печать 05.12.96 г.

Исследована спонтанная электризация волокнистых материалов, формируемых методом распыления расплава ПЭ с помощью газового потока (технология melt-blown). Формирование в волокнах пространственного заряда происходит вследствие интенсивного температурного и механического воздействия, которое инициируют образование винилиденовых, виниловых и транс-виниленовых групп в объеме, а гидроксильных и карбонильных групп – на поверхности волокон. При взаимодействии с носителями заряда, образующимися при диспергировании расплава, ненасыщенные группы выступают в качестве нейтральных центров захвата. Это способствует увеличению времени релаксации и повышению стабильности поляризационного заряда волокон. Технология melt-blowing является по существу электретной технологией, а полученные с ее помощью волокнистые материалы длительно сохраняют электрическую поляризацию.

Волокнистые полимерные материалы, полученные экструзией с последующим диспергированием расплава потоком сжатого газа (технология melt-blowing), нашли широкое применение в технике [1]. Эта технология была предложена в США в 50-е годы для производства материалов, улавливающих радиоактивные частицы в верхних слоях атмосферы при испытаниях ядерного оружия [2]. Дальнейшее развитие этой технологии происходило на фирме "Exxon Research", которая усовершенствовала и запатентовала промышленные технические средства производства широкой совокупности изделий из микроволокнистых материалов [1, 2]. С 70-х годов технология melt-blowing используется в СНГ при разработке волокнистых фильтрующих материалов [3].

Физико-химические характеристики таких материалов (показатели смачивания, температура фазовых переходов, параметры надмолекулярной структуры и т.д.) во многих случаях существенно отличаются от аналогичных характеристик полимерных волокнистых материалов, полученных с помощью традиционных технологий [4]. Можно предположить, что основной причиной этого является самопроизвольное электрическое заряджение волокон, формирование которых сопровождается интенсивными термическими и механическими воздействиями на полимерный расплав.

Цель настоящей работы – изучение зарядового состояния полимерных материалов, полученных методом melt-blowing, и установление механизмов формирования и релаксации электретного заряда в волокнистых материалах на основе ПЭВД.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали ПЭВД с $M = 1.2 \times 10^5$ и $T_{\text{пп}} = 378$ К (ДТА).

Образцы получали с помощью пневмоэкструзионной установки, схема которой приведена на рис. 1. Расплав ПЭВД выдавливали в виде волокон через нагретую до 620 ± 5 К фильтру. Головка снабжена устройством для распыления расплава сжатым воздухом. Воздух поступает в головку через патрубок и, вытекая вблизи фильтрных отверстий, диспергирует и вытягивает волокна. Воздушно-полимерный поток направляли на движущуюся формообразующую подложку. На ней оседала пористая масса, состоящая из волокон

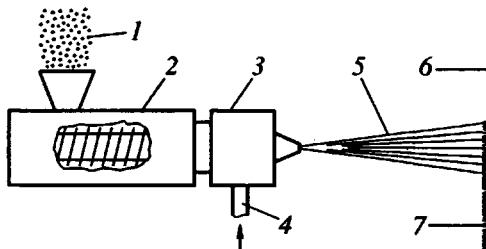


Рис. 1. Схема технологического процесса получения полимерных волокнистых материалов методом распыления расплава. 1 – гранулы полимера, 2 – червячный экструдер, 3 – распылительная головка, 4 – патрубок подачи сжатого газа, 5 – газо-полимерный поток, 6 – формообразующая подложка, 7 – полотно волокнистого материала.

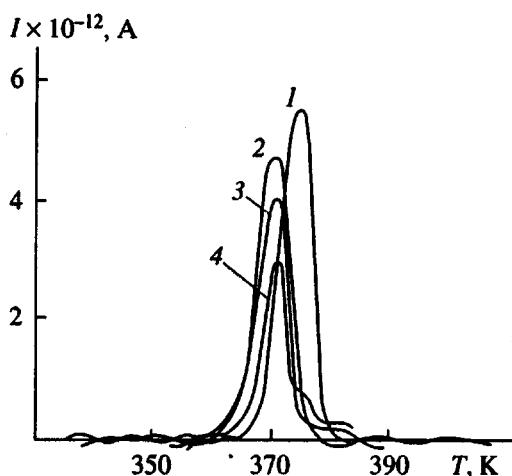


Рис. 2. Спектры ТСГ волокнистых материалов на основе ПЭВД, снятые в течение 1 суток (1) и через 30 (2), 60 (3) и 160 суток (4) после получения образца.

круглого сечения, сплавленных между собой в точках касания. После затвердевания ПЭВД волокнистое полотно снимали с подложки и разрезали на квадратные (3×3 см) образцы. Диаметр волокон 20–50 мкм, объемная доля ПЭВД в волокнистом материале ~50%.

По методике [5] осуществляли термодеполяризацию образцов. При скорости нагревания 5 град/мин регистрировали ток термостимулированной деполяризации (ТСГ). Эффективную поверхностную плотность электрического заряда $\sigma_{\text{эф}}$ в образцах измеряли бесконтактным компенсационным методом [6].

С помощью метода Гарлика–Гибсона [7] определяли параметры локализованных состояний в образцах: энергию W активации процесса освобождения носителей зарядов, сечение σ захвата и время жизни τ носителей заряда, частоту v попыток выхода носителей из центров захвата.

Измерения ТСГ проводили немедленно после получения образцов, а также спустя 30, 60 и 160 суток. Образцы, полученные при одинаковых технологических режимах, хранили на воздухе при относительной влажности 45–60% и температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$.

ИК-спектры пленок, полученных спеканием волокон, и контрольных пленок записывали на приборе "Specord UR-20".

Характеристики зарядового состояния волокнистого материала в зависимости от времени

Время до испытания образца, сутки	$\sigma_{\text{эф}}, \text{nKl/cm}^2$	$W, \text{эВ}$	$\tau \times 10^{-5}, \text{с}$	$\sigma \times 10^{20}, \text{м}^2$	$v \times 10^{-10}, \text{с}^{-1}$
1	0.39	0.84	4.7	1.9	0.8
30	0.41	0.83	2.5	3.7	1.5
60	0.43	0.85	3.1	5.7	2.3
160	0.42	0.84	3.4	4.5	1.8

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При термодеполяризации всех исследованных образцов обнаруживается характерный пик ТСГ (рис. 2), который не проявляется при повторной деполяризации тех же образцов. Он соответствует релаксации отрицательного заряда и имеет максимум при 375 ± 5 К. После 160 суток хранения образцов во влажной атмосфере интенсивность пика уменьшается на 40%. Наличие одного пика ТСГ позволяет предположить, что объемный заряд в образцах из ПЭВД образован носителями, которые захвачены локализованными состояниями, имеющими одинаковую глубину залегания в запрещенной зоне [8].

Основные параметры, характеризующие процессы возникновения захвата и рекомбинации носителей заряда, представлены в таблице. Их анализ приводит к следующим заключениям.

В образцах образовался положительный поляризационный заряд с $\sigma_{\text{эф}} = 0.39\text{--}0.43 \text{nKl/cm}^2$, $W = 0.83\text{--}0.85 \text{ эВ}$. Он достаточно стабилен, о чем свидетельствуют небольшие изменения $\sigma_{\text{эф}}$, W и $\tau = (2.5\text{--}4.7) \times 10^{-5}$ с при хранении образцов. Увеличение положительного $\sigma_{\text{эф}}$, по-видимому, вызвано релаксацией отрицательного заряда, частота попыток выхода которого возрастает, а время релаксации τ снижается в процессе испытаний.

Электретный эффект идентифицируют по проявлению трех основных взаимосвязанных признаков [9]: наличию в образце объемного электрического заряда, длительному сохранению этого заряда во времени, возникновению спектра ТСГ в цепи образец–электроды при нагревании образца.

Приведенные результаты подтверждают наличие в исследуемых образцах этих признаков и указывают на то, что технология melt-blowing без применения каких-либо дополнительных электрических источников обуславливает возникновение электретного состояния в неполярном слабо поляризованном ПЭВД.

Центры захвата в твердых полимерах по механизму пространственной локализации носителей заряда разделяют [10] на кулоновские центры притяжения, нейтральные центры и кулоновские центры отталкивания. Сечения захвата изменяются от 10^{-15} м^2 для центров притяжения до 10^{-25} м^2 для центров отталкивания. Центры, осуществляющие сильный захват, характеризуются частотой попыток выхода носителей $v \sim 10^8\text{--}10^9 \text{ с}^{-1}$. Для цен-

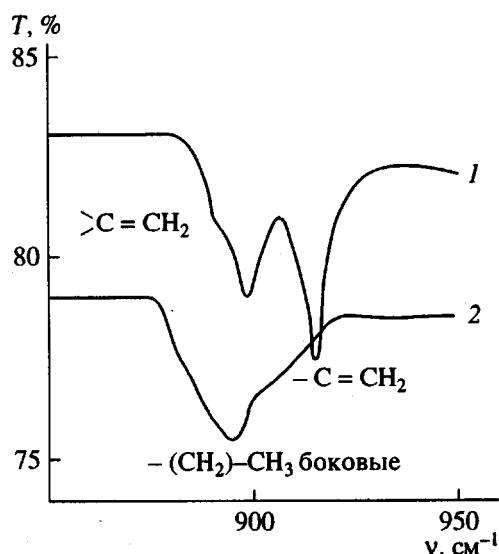


Рис. 3. ИК-спектры пропускания пленок ПЭВД, полученных из волокнистого материала (1) и из исходного полимера (2).

тров, реализующих слабый захват, $v \sim 10^{13}-10^{14} \text{ с}^{-1}$. Сопоставление этих сведений и данных таблицы свидетельствует о том, что в исследуемых образцах носители заряда локализуются на нейтральных центрах, реализующих сильный захват.

Приведенные данные позволяют объяснить механизм образования электретного заряда в волокнистом материале следующим образом. При переработке методом melt-blowing ПЭВД подвергается интенсивным тепловому и механическому воздействиям, приводящим к механо- и термоокислительной деструкции макромолекул. Эти процессы обусловливают увеличение количества собственных носителей заряда в зоне проводимости ПЭВД и образование ненасыщенных связей в материале волокон. Свободные носители зарядов появляются в волокнах при диспергировании расплава и кристаллизации ориентированных волокон. Дополнительную роль играет контактная электризация при трении расплава о распыляю-

щую головку во время транспортирования в воздушном потоке и при соударениях волокон с формообразующей подложкой.

В ИК-спектрах образцов (рис. 3) идентифицированы пики, соответствующие возникновению винилиденовых, виниловых и трансвиниленовых групп [11]. При взаимодействии с носителями зарядов эти группы, имеющие легкополяризуемые двойные связи, выступают по отношению к ним в качестве нейтральных центров захвата. По-видимому, механизм захвата аналогичен механизму образования полярона малого радиуса [8]. Локализацией носителей на нейтральных центрах объясняется высокая стабильность электретного заряда во времени. Такие центры не подвержены эффекту Пула–Френкеля, который состоит в том, что сильное внутреннее поле электрета снижает потенциальный барьер, препятствующий выходу носителей из центров захвата.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gillies M.T. Nonwoven Materials. New Jersey: Noyes Data Corp., 1979.
2. Patockova I. //Textil. 1989. V. 44. № 7. P. 250.
3. Ставрова Т.В. Дис. ... канд. тех. наук. Минск: Физико-технический институт АН Беларуси, 1983.
4. Патков С.П. Полимерные волокнистые материалы. М.: Химия, 1986.
5. Громыко Ю.В., Климович А.Ф. // Докл. АН БССР. 1989. Т. 33. № 6. С. 531.
6. Лущайкин Г.А. Полимерные электреты. М.: Химия, 1984.
7. Van Turnhout I. Thermally Stimulated Discharge of Polymer Electrets. Amsterdam: Elsevier, 1975.
8. Кao K., Хуанг В. Перенос электронов в твердых телах. М.: Мир, 1984.
9. Electrets / Ed. by Sessler G.M. Berlin: Springer-Verlag, 1987.
10. Milnes A.G. Deep Impurities in Semiconductors. New York: Wiley, 1973.
11. Тарутина Л.И., Позднякова Ф.О. Спектральный анализ полимеров. Л.: Химия, 1986.

Electret Effect in Dispersed Melt-Blown Polyethylene

L. S. Pinchuk, A. G. Kravtsov, and Yu. V. Gromyko

Belyi Institute of Mechanics of Metallopolymer Systems, Academy of Sciences of Belarus', ul. Kirova 32a, Gomel', 242652 Belarus'

Abstract—Spontaneous electrification of fibrous materials formed by spraying melted PE in a gas flow (melt-blowing) was studied. The space charge is generated in the fibers as a result of intense thermal and mechanical action, initiating the formation of vinylidene, vinyl, and trans-vinylene groups in the bulk, and hydroxyl and carbonyl groups on the surface of fibers. On interacting with the charge carriers formed as a result of the melt dispersion, the unsaturated groups act as neutral trapping centers, thus favoring an increase in the relaxation time and stability of the polarization charge on fibers. The melt-blowing process is essentially an electret technology: the fibrous materials obtained by this method retain the electric polarization for a long period of time.