

УДК 541.64:537.5

## ЭЛЕКТРЕТНЫЙ ЭФФЕКТ В ВОЛОКНАХ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА, ОБРАБОТАННЫХ КОРОННЫМ РАЗРЯДОМ

© 2000 г. А. Г. Кравцов\*, Н. Brüning\*\*

\*Институт механики металлокомпозиционных систем им. В.А. Белого  
246050 Гомель, ул. Кирова, 32а

\*\*Institute of Polymer Research  
Hohe Str. 6, Dresden 01069, Dresden, Germany

Поступила в редакцию 14.09.99 г.

Принята в печать 11.10.99 г.

Исследовано электретное состояние “melt-spun” волокон из ПП, обработанных в коронном разряде при различных температурных и поляризованных режимах. Установлено, что электретный эффект в волокнах является совокупностью трех различных физических эффектов – поляризации Максвелла–Вагнера, дипольной ориентации и релаксации объемных зарядов. Сделан вывод о том, что путем регулирования напряженности электрического поля и температуры поляризации можно в промышленных условиях получать “melt-spun” волокна из ПП с оптимальными параметрами электретного заряда.

### ВВЕДЕНИЕ

Разработка электретных фильтров стимулирована тенденцией к снижению перепада давления на волокнистых фильтрах при одновременном обеспечении улавливания из фильтруемых сред субмикронных частиц загрязнения. Принцип действия электретных фильтров состоит в захвате заряженных частиц, притягиваемых к электретному элементу фильтра кулоновскими силами, а также нейтральных частиц, которые приобретают в поле электрета наведенный заряд [1]. Электретные волокнистые материалы получают путем зарядки волокон с помощью коронного разряда или облучения электронным пучком [2, 3].

Цель настоящей работы – излучение электретного состояния короноэлектризованных волокон, получаемых методом “melt-spinning”.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Волокна из ПП, полученные методом “melt-spinning”, поляризовали в поле отрицательного коронного разряда. Поляризацию проводили в поле напряженностью  $E = 5\text{--}15 \text{ кВ/см}$  и температуре  $T_p = 20\text{--}140^\circ\text{C}$  в течение 5 мин. Для создания

коронного разряда использовали одиночную иглу с радиусом закругления острия 60 мкм.

Оценивали следующие характеристики волокон: эффективную поверхностную плотность заряда  $\sigma_{eff}$ , ток термостимулированной деполяризации (ТСД), стабильность электретного заряда во времени. Энергию активации  $W$  и другие параметры центров захвата носителей заряда определяли методом Гарлика–Гибсона [4] по кривым тока ТСД. Эффективную поверхностную плотность заряда измеряли бесконтактным компенсационным методом [5]. Образцы термодеполяризовали при линейном нагревании со скоростью 5 град/мин в условиях разомкнутой цепи. Для образования зазора между поверхностью образца и измерительным электродом помещали прокладку из ПТФЭ толщиной 100 мкм. Стабильность электретного заряда оценивали, сравнивая спектры ТСД немедленно после электризации и спустя определенное время хранения при постоянной температуре и относительной влажности воздуха. Также измеряли токи ТСД и  $\sigma_{eff}$  незаряженного волокна. ИК-спектры волокон из ПП записывали с помощью двулучевого спектрометра IR-75.

Исследования проводили на волокнистых образцах размером  $20 \times 20 \times 0.5 \text{ мм}$ . Для сохранения

прямоугольной формы волокна были сплавлены по краям.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно [6], для идентификации электретного эффекта необходима реализация триады основных взаимосвязанных признаков: достаточный по величине поверхностный заряд, сохранение заряда во времени и наличие выраженных спектров ТСД.

При термодеполяризации всех исследованных образцов на спектрах ТСД проявляются три пика. Можно предположить, что электретное состояние волокон из ПП определяется совокупностью трех механизмов поляризации.

1. Низкотемпературный пик ( $T_{\max} = 35-45^{\circ}\text{C}$ ), вероятно, отвечает поляризации Максвелла–Вагнера, т.е. заряд локализуется у поверхностных центров захвата, расположенных на границе раздела фаз (кристаллической – аморфной) вследствие разности их проводимости. Стабильность электретного заряда при этом типе поляризации довольно низка. Видно (рис. 1), что после 60 сут интенсивность пика ТСД для этого вида поляризации спадает до нуля.

2. Среднетемпературные пики ТСД с температурами максимумов в интервале 100–130°C, вероятно, соответствуют ориентации дипольных групп под действием поля коронного разряда. Это предположение подтверждается смещением температуры максимумов среднетемпературных пиков при увеличении  $T_p$  [6–9]. Появление дипольных групп, по-видимому, вызвано особенностями технологического процесса “melt-spinning” – интенсивному температурному и механическому воздействию на полимер, приводящем к его термической и термоокислительной деструкции. Последняя еще более усиливается при поляризации в коронном разряде при повышенных температурах, что ведет к образованию кислородсодержащих групп и ненасыщенных связей. Об образовании этих групп свидетельствуют полосы поглощения в области 1640–1680  $\text{cm}^{-1}$  на ИК-спектрах образцов (рис. 2). Кислородсодержащие функциональные группы придают макромолекулам дипольный момент и могут отвечать за появление дипольной поляризации в неполярном ПП.

Следует отметить, что при увеличении интенсивности воздействия электрического поля при повышенных температурах величина пиков, соответствующих дипольной поляризации, уменьшается. Это может быть результатом дезориентации дипольных групп и их вероятного разрушения при

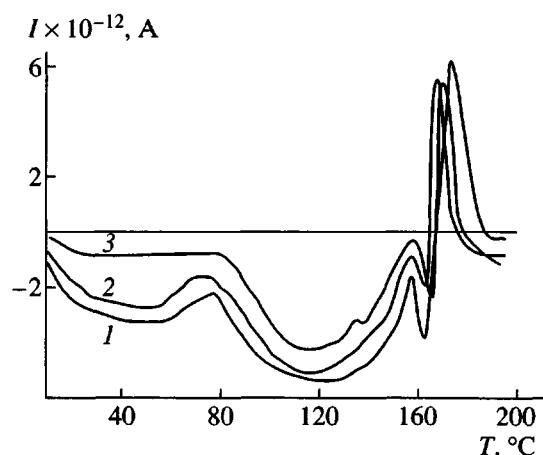


Рис. 1. Стабильность электретного эффекта коронозелектризованных волокон во времени.  $T_p = 140^{\circ}\text{C}$ ,  $E = 10 \text{ кВ/см}$ . Время хранения 24 (1), 20 (2) и 60 сут (3);  $\sigma_{eff} = 6.0$  (1), 5.8 (2) и 5.6  $\text{nKl}/\text{см}^2$  (3).

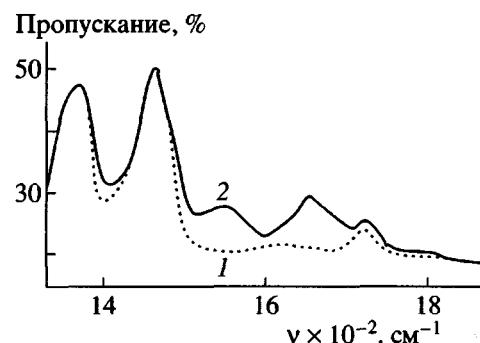


Рис. 2. ИК-спектры пленки ПП, спрессованной из гранул (1) и melt-spun волокон (2).

воздействии поля высокой напряженности. Как видно из рис. 1, стабильность заряда при этом типе поляризации довольно высока.

3. При поляризации волокон в температурном интервале  $T_p = 60-140^{\circ}\text{C}$  заполнение локализованных состояний осуществляется за счет носителей, инжектированных при коронном разряде. Их делокализация обусловливает появление высокотемпературных пиков ТСД. Эти пики соответствуют началу фазового перехода – температуре плавления ПП.

Рост температуры электризации приводит к увеличению равновесной проводимости волокон, т.е. к повышению концентрации собственных носителей заряда в зоне проводимости полимера за счет их термической генерации. В силу того что концентрация собственных носителей заряда ниже концентрации инжектированных, наблюдает-

Параметры центров захвата носителей заряда в электретных ПП-волокнах

$T_{\max}$ , °C	Энергия активации $W$ , эВ	Сечение захвата $S$ , м <sup>2</sup>	Время релаксации $\tau$ , с	Частота попыток вылета носителей $v$ , с <sup>-1</sup>
45	0.65	$7.6 \times 10^{-23}$	$2.3 \times 10^6$	$1.6 \times 10^9$
115	0.83	—	$1.7 \times 10^7$	—
165	0.98	$3.1 \times 10^{-18}$	$3.3 \times 10^7$	$3.0 \times 10^{10}$
170	0.99	$1.2 \times 10^{-18}$	$3.2 \times 10^7$	$2.0 \times 10^9$

ся инверсионный высокотемпературный пик (рис. 1 и 3). При этом величина первой составляющей пика ( $T_{\max} = 165^\circ\text{C}$ ), соответствующей высвобождению собственных положительных носителей заряда, ниже второй составляющей ( $T_{\max} = 175^\circ\text{C}$ ), которая соответствует релаксации инжектированных из короны отрицательных зарядов. Интенсивность пиков, отвечающих этим типам деполяризации, и величина поверхностного заряда  $\sigma_{eff}$  для всех исследованных случаев увеличивается с возрастанием  $T_p$  и  $E$ . Лишь при  $T_p = 140^\circ\text{C}$  и напряженности поля  $E = 15 \text{ кВ/см}$  наблюдается резкий спад как величины высокотем-

пературного пика, так и  $\sigma_{eff}$ . Это может свидетельствовать о разрушении структурных ловушек и центров захвата, на которых локализуются объемные заряды, при интенсивном температурном и электрическом воздействии. Отмечается высокая стабильность электретного состояния во времени (рис. 1).

Анализ данных, приведенных в таблице, позволяет определить тип центров захвата, соответствующих поляризации Максвелла–Вагнера и объемной поляризации. Известно, что центры захвата (ловушки), существующие в полимерах, по их действию можно разделить на три типа [10]: кулоновские центры отталкивания, нейтральные центры и кулоновские центры притяжения.

Сечение захвата изменяется от  $10^{-23}$  для центров притяжения до  $10^{-15}$  для центров отталкивания. Центры, осуществляющие сильный захват, имеют частоты попыток вылета носителей заряда  $v = 10^{13}$ – $10^{14}$  с<sup>-1</sup>. С учетом этого можно предположить, что в волокнах на основе ПП носители локализуются на ловушках двух типов: кулоновских центрах отталкивания, реализующих слабый захват, с энергией активации  $W = 0.65$  эВ, и нейтральных центрах, реализующих сильный захват ( $W = 0.99$  эВ).

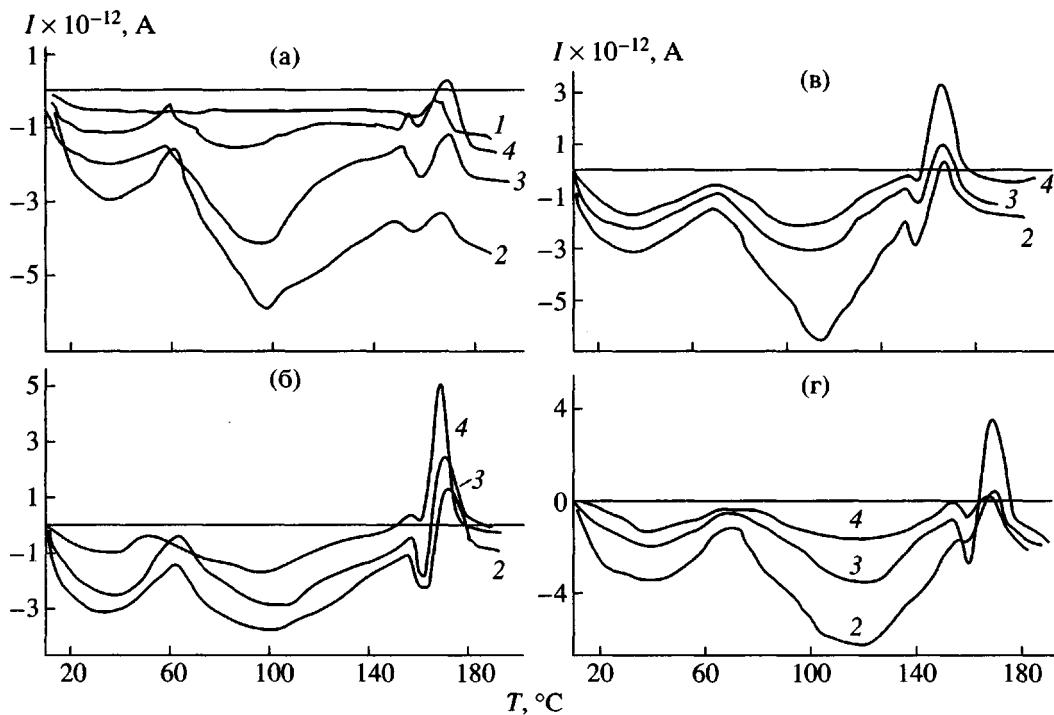


Рис. 3. Спектры токов ТСД melt-spun волокон из ПП, поляризованных при  $T_p = 20$  (а), 60 (б), 120 (в) и  $140^\circ\text{C}$  (г).  $E = 0$  (1), 5 (2), 10 (3) и  $15 \text{ кВ/см}$  (4);  $\sigma_{eff} = 0.06$  (1), 2.2 (2), 2.3 (3) и  $2.9 \text{ нКл/см}^2$  (4) (а); 3.2 (2), 3.4 (3) и  $3.6 \text{ нКл/см}^2$  (4)(б); 4.0 (2), 3.8 (3) и  $4.0 \text{ нКл/см}^2$  (4) (в); 6.3 (2), 6.4 (3) и  $3.3 \text{ нКл/см}^2$  (4) (г).

Локализация носителей на нейтральных центрах является более предпочтительной с точки зрения повышения величины и временной стабильности электретного заряда. Это связано с тем, что для этих центров отсутствует эффект Пула–Френкеля [9], который заключается в понижении в сильном поле электрета величины потенциального барьера, препятствующего делокализации носителя заряда.

Анализ спонтанной поляризации волокон ( $E = 0$ , рис. 3а, кривая 1) может свидетельствовать о незначительном влиянии этого типа поляризации на электретное состояние короноэлектризованных волокон из ПП.

Таким образом, анализ электретного состояния волокон на основе ПП после обработки в поле коронного разряда приводит к заключению о доминирующей роли дипольной и объемно-зарядовой поляризации в формировании и трансформации электретного заряда. Анализ влияния  $T_p$  и  $E$  на электретное состояние волокон позволяет подобрать оптимальные температурные и поляризационные режимы формирования устойчивого электретного эффекта при получении электретных фильтроматериалов из ПП в промышленных условиях.

Работа выполнена при поддержке Саксонского министерства науки и культуры в отделе “Фор-

мирование волокон” Дрезденского института исследования полимеров.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Purchas D. Handbook of Filter Media. Oxford: Elsevier, 1996.
2. Frederick E.R. Utilizing Electrical Effect in Nonaqueous Filtration, Filter Media Specification. Pittsburgh: Wiley, 1996.
3. Brown R.C. Air Filtration, An Integrated Approach to the Theory and Application of Fibrous Filters. Oxford: Pergamon Press, 1993.
4. Jain V.K., Gupta G.L., Jain R.K., Yuagi R.C. // Thin Solid Films. 1978. V. 48. № 2. P. 175.
5. Губкин А.И. Электреты. М.: Наука, 1978.
6. Electrets / Ed. by Sessler G.M. Berlin: Heidelberg; New York; London; Paris; Tokyo: Springer-Verlag, 1987.
7. Лущейкин Г.А. Полимерные электреты. М.: Химия, 1976.
8. Гороховатский Ю.А. Основы термодеполяризационного анализа. М.: Наука, 1981.
9. Thermally Stimulated Processes in Solids: New Prospects / Ed. by Fillard J.P., van Turnhout J. Amsterdam: Elsevier, 1977.
10. Kao K.C., Hwang W. Electrical Transport in Solids. New York: Pergamon Press, 1981.

### Electret Effect in the Corona Discharge-Treated Fibers Based on Polypropylene

A. G. Kravtsov\* and H. Brünig\*\*

\*Institute of Mechanics of Metallocopolymer Systems,  
ul. Kirova 32a, Gomel, 246050 Belarus

\*\*Institute of Polymer Research,  
Hohe Str. 6, Dresden 01069, Dresden, Germany

**Abstract**—Electret state was studied for the melt-spun PP fibers treated in the electric field of corona discharge under various temperature and polarization conditions. The electret effect in these fiber was established to be a combination of three different physical effects: the Maxwell–Wagner polarization, dipole orientation, and relaxation of bulk charges. It was concluded that under industrial conditions, the melt-spun PP fibers with the optimal parameters of electret charge can be obtained by varying the strength of electric field and the temperature of polarization.