

*В. А. Гольдаде, С. В. Зотов, А. Г. Кравцов, А. А. Рычков,
А. Е. Кузнецов, С. А. Трифонов, Д. Э. Темнов*

ЭЛЕКТРЕТНЫЙ ЭФФЕКТ В ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ТРИХЛОРИДОМ ФОСФОРА

В работе рассматриваются технологии стабилизации электретного заряда в волокнистых полимерных материалах. Показано, что одним из перспективных направлений решения этой задачи является химическая модификация поверхности полимеров парами трихлорида фосфора. Было установлено, что в результате обработки волокон полиэтилена происходит формирование на поверхности полимера функциональных группировок, способных эффективно захватывать и удерживать электретный гомозаряд.

Ключевые слова: электретный эффект, электретный гомозаряд, волокнистые полимеры, модификация поверхности полимера, пневмоэкструзия.

*V. Goldade, S. Zotov, A. Kravtsov,
A. Rychkov, A. Kuznetsov, S. Trifonov, D. Temnov*

ELECTRET EFFECT IN FIBROUS POLYMERIC MATERIALS MODIFIED BY PHOSPHORUS TRICHLORIDE

The technologies of electret charge stabilization in fibrous polymeric materials have 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 fibrous polyethylene results in the formation of functional groups capable of effective trapping and storage of electret homocharge.

Key words: electret effect, electret homocharge, fibrous polymers, polymer surface modification, melt blowing.

Электретный эффект — свойство, естественно присущее подавляющему большинству полимерных диэлектриков [7; 15]. Его изучение на протяжении десятилетий проводилось главным образом на примере блочных и пленочных диэлектрических образцов. Синтетические волокна на основе полимеров — важные продукты химической технологии, изучение электретного эффекта в которых представляет значительный научный и практический интерес. Специфика большинства методов формирования полимерных волокон предполагает комплекс воздействий на полимер, в результате которых вероятно возникнове-

ние электретного состояния. Однако соответствующие физические механизмы его формирования и стабилизации изучены недостаточно.

Технология аэродинамического формирования волокон из расплавов (пневмоэкструзия, *melt blowing*) создает богатые возможности для регулирования их физико-химических свойств. Дополнительные технологические приемы, используемые в этой технологии (внешняя электризация волокон, введение в них целевых добавок и др.) позволяют получать электретные тонковолокнистые материалы из полиолефинов, имеющие большое число полезных практических приложений [2; 5; 6]. Физико-химические превращения при *melt blowing* естественно приводят к возникновению в волокнах технологического электретного заряда с эффективной поверхностной плотностью до 1 нКл/см^2 , а в условиях внешней электризации — до 20 нКл/см^2 [4]. Однако до сих пор не найден оптимальный способ эффективной стабилизации заряда в таких волокнах.

Очевидно, что главное условие стабилизации заряда — формирование устойчивых центров захвата носителей заряда. В этой связи представляется перспективным сочетать воздействие внешних электрических полей с модифицированием волокон жидкими и газообразными высоко- и низкомолекулярными добавками. Так, химическая нанотехнология, основанная на принципах метода молекулярного наслаивания [8], состоящая в инициировании химических реакций на поверхности твердого тела между подводимыми извне реагентами и функциональными группами подложки, позволяет встраивать в макромолекулу неорганические низкомолекулярные группировки, которые в ряде случаев способны выступать в качестве глубоких энергетических центров захвата носителей заряда.

При использовании в данной технологии паров трихлорида фосфора установлен факт присоединения фосфорсодержащих группировок к макромолекулам пленок полиэтилена высокого давления (ПЭВД) за счет обменных химических реакций [10; 11; 14]. Такое модифицирование приводит к формированию нанокластеров округлой формы диаметром 80–200 нм в количестве 20–25 шт/мкм² и вызывает смещение тепловых эффектов на 20–90 °С в область более высоких температур. Концентрация фосфора в модифицированных образцах составляет ~0,4% масс.

Фосфорсодержащие наноструктуры также являются энергетически глубокими поверхностными центрами захвата электретного заряда, определяющими существенное увеличение стабильности электретного состояния и термостабильности модифицированных фторполимеров. Они также снижают молекулярную подвижность на модифицированной поверхности, что уменьшает вероятность термической активации гомозаряда с поверхностных ловушек [12; 13].

Цель настоящей работы — изучить, в какой мере изменение последовательности технологических операций модифицирования парами трихлорида фосфора влияет на величину и стабильность электретного заряда ПЭВД волокон, сформированных методом *melt blowing*. Это предполагает выбор оптимальной технологии модифицирования волокон, изучение электретного состояния термоактивационными методами и сопоставление результатов с данными других физических методов исследования.

Известно, что в неполярных высококоординированных полимерах подвижность носителей заряда низка, в связи с чем решающую роль в формировании электретоного состояния начинают играть поверхностные ловушки. Синтез фосфорсодержащих наноструктур на поверхности фторполимеров обычно проводят в установке проточного типа [10] путем обработки полимерных образцов парами трихлорида фосфора с последующей газофазной и жидкофазной гидратацией поверхности. При этом физически сорбированные вещества удаляют потоком осушенного воздуха, а для замещения хлорид-ионов на гидроксильные группы осуществляют паровую гидратацию с последующей жидкофазной гидратацией. При осуществлении такого модифицирования происходит прививка фосфорсодержащих группировок к поверхности полимерной матрицы [10–14].

По технологической схеме аэродинамического формирования волокон из расплава (рис. 1) изготавливали волокнистые полотна из ПЭВД (толщина полотен — 3 мм, средний диаметр волокон — 20 мкм).

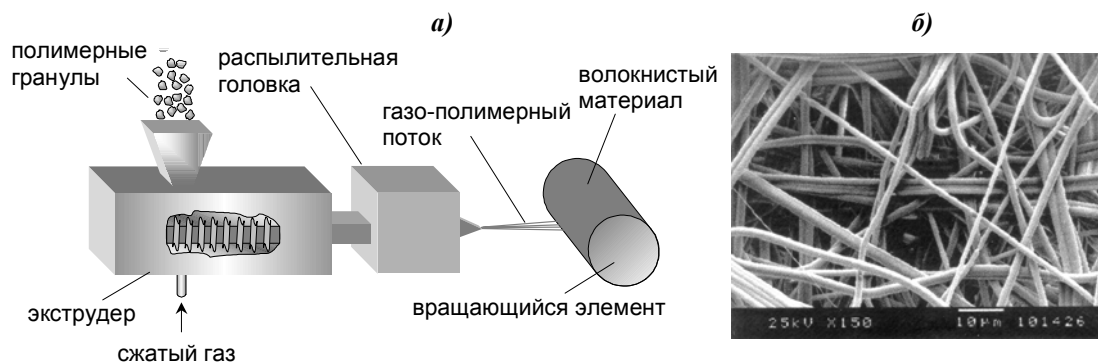


Рис. 1. Схема melt blowing (а) и структура волокнистого материала (б) [2, 4]

Нами использовано два технологических варианта модифицирования ПЭВД-волокон методом молекулярного наслаивания:

- метод 1 — введение фосфорсодержащих фрагментов в сформированные волокна;
- метод 2 — введение фосфорсодержащих фрагментов в исходные гранулы, предназначенные для последующего пневмодиспергирования в волокна.

Волокна или гранулы модифицировали парами PCl_3 в реакторе проточного типа путем обработки парами трихлорида фосфора при температуре 60 °С в течение 20 минут. После проведения синтеза нехемосорбированный трихлорид фосфора и остаточные количества HCl удаляли потоком осушенного воздуха. Затем для замещения хлорид-ионов на $ОН$ -группы проводили паровую гидратацию образцов в течение 30 минут. Предварительными исследованиями [12; 13] установлено, что стабилизация гомозаряда волокон из ПЭВД при данном виде модифицирования имеет место, однако в значительно меньшей степени, чем для пленок из того же материала. По-видимому, это происходит вследствие окисления поверхностного слоя волокон при melt blowing и снижения вероятности встраивания хлорсодержащих фрагментов в структурные дефекты, занятые кислородсодержащими группами. В связи с этим технологический процесс с применением реактора проточного типа был модифицирован: введена операция предварительной обработки волокнистых полотен в 60%-ном растворе ор-

тофосфорной кислоты с последующим проведением газофазного синтеза наноструктур при 60 °С в течение 20 минут.

Электретное состояние формировали путем электризации образцов волокнистого материала в коронном разряде при комнатной температуре в течение 30 с. Электризацию проводили с помощью установки с управляющим сетчатым электродом, позволяющим получать образцы с заданным значением начального поверхностного потенциала $V_0 = +500$ В при зарядке в положительной и $V_0 = -500$ В — в отрицательной короне [10].

Электретное состояние в образцах исследовали взаимодополняющими термоактивационными методами: электретно-термический анализ по ГОСТ 25209-82 с получением спектров термостимулированных токов ТСТ, термостимулированная релаксация поверхностного потенциала (ТСРПП), изотермическая релаксация поверхностного потенциала (ИТРПП). Фазовые и физико-химические превращения в изучаемых образцах исследовали методами дифференциально-термического анализа (ДТА) и ИК-спектроскопии.

Трихлорид фосфора является одним из модификаторов, который может оказывать существенное влияние на электретные свойства полимеров. Это обусловлено координационной ненасыщенностью атома фосфора в этом соединении и наличием у него свободной (неподеленной) электронной пары, которая может передаваться акцепторным центрам, что иллюстрирует ярко выраженные восстановительные свойства PCl_3 и его высокая гидролитическая активность. Поэтому в системах « PCl_3 + полимер» можно ожидать формирования новых электрически активных дефектов. Эти процессы можно зафиксировать путем применения взаимодополняющих методов исследования, среди которых важное место занимает один из методов термоактивационной токовой спектроскопии — электретно-термический анализ [1; 3].

Сделано предположение, что достичь совокупного эффекта (значительной величины и оптимальной стабильности электретного заряда) возможно, если удастся обеспечить преобладание процессов синтеза низкомолекулярных наноструктур над термоокислением поверхностного слоя полиолефиновых волокон.

На рис. 2 приведен спектр ТСТ образцов волокнистых материалов из ПЭВД, модифицированных по методу 1 и не подвергнутых дополнительной электризации. Установлено, что контрольные (немодифицированные) образцы демонстрируют пик ТСТ при температуре плавления ПЭВД вблизи 110 °С. Этот пик для модифицированных образцов смещается в область более высоких температур — примерно 122 °С. После одного месяца хранения при комнатной температуре общий характер спектра ТСТ остается прежним, однако максимум пика сдвигается в область 113–115 °С, где впоследствии (через два месяца хранения) стабилизируется. Интенсивность пика со временем практически не меняется. По площади под кривой ТСТ рассчитан остаточный электретный заряд образца Q . Он выше у модифицированного образца и после хранения снижается по такой же закономерности (уменьшение и стабилизация). Неизменность спектров ТСТ модифицированных материалов свидетельствует о повышении стабильности электретного заряда в них вследствие модифицирования фосфорсодержащими наноструктурами. Глубина ловушек в модифицированных образцах больше, чем в контрольных, и уменьшается со временем, не достигая минимальной величины, характерной для контрольных образцов.

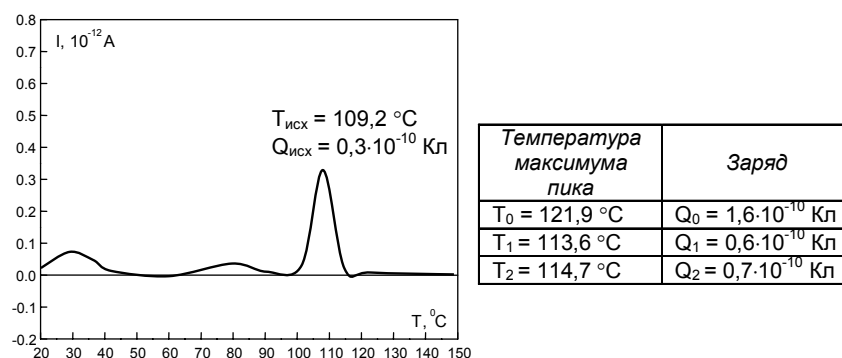


Рис. 2. Спектр ТСТ волокнистых образцов и динамика изменения температуры максимума пика T и остаточного заряда электрета Q при модифицировании методом 1: $T_{\text{исх}}, Q_{\text{исх}}$ — исходных; T_0, Q_0 — непосредственно после модифицирования; T_1, Q_1 — после одного месяца хранения; T_2, Q_2 — после двух месяцев хранения

Изучали изменение электрофизических и физико-химических свойств волокон из ПЭВД, подвергнутых после модифицирования электризации в коронном разряде и экспонируемых различное время при нормальных условиях. Спектры ТСТ представлены на рис. 3, данные о величине плотности электретного заряда Q_s и сдвиге температуры максимума пика ТСТ суммированы на рис. 4. Электризация образца в коронном разряде положительной полярности приводит к резкому увеличению пика ТСТ и к его сдвигу в область высоких температур (выше $120 \text{ }^{\circ}\text{C}$, рис. 3, а). После одних суток хранения заряженного в короне образца пик ТСТ уменьшил свою интенсивность и вновь сдвинулся в

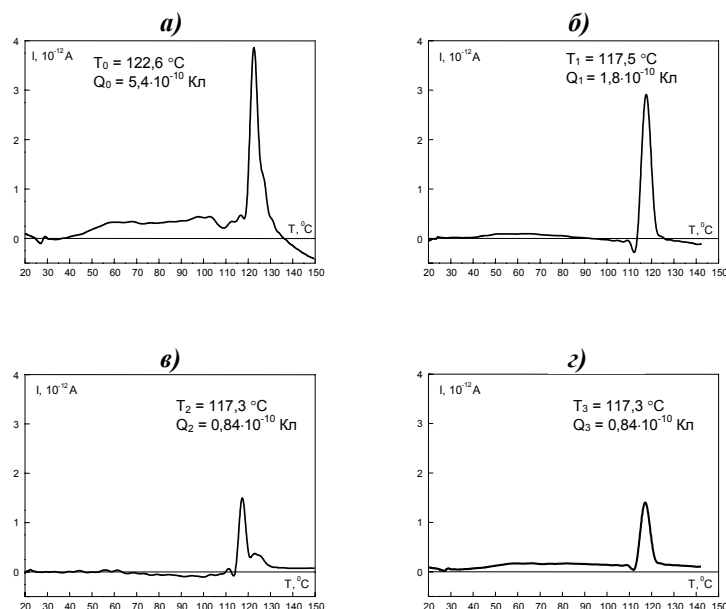


Рис. 3. Спектр ТСТ волокнистых образцов, модифицированных методом 1 и подвергнутых электризации, и динамика изменения температуры максимума пика T и остаточного заряда электрета Q : а — T_0, Q_0 — непосредственно после электризации; б — T_1, Q_1 — после суток хранения; в — T_2, Q_2 — после двух суток хранения; г — T_3, Q_3 — после трех суток хранения

область низких температур (до 117 °С, рис. 3, б). После трех суток хранения интенсивность пика еще уменьшилась, а его положение на температурной шкале осталось прежним (~117 °С, рис. 3, в). После семи суток хранения величина пика и полный заряд стабилизировались (рис. 3, г) и оставались неизменными в течение нескольких месяцев. Таким образом, зарядение модифицированных образцов в короне приводит к резкому повышению общего заряда, к интенсивности пика на спектре ТСТ и к увеличению глубины ловушек. По-видимому, инжектированные носители заряда достаточно прочно локализовались на ловушках, а некоторый спад со временем привел к стабилизации электретных характеристик на уровне, превышающем уровень и контрольного образца, и незаряженного модифицированного образца.

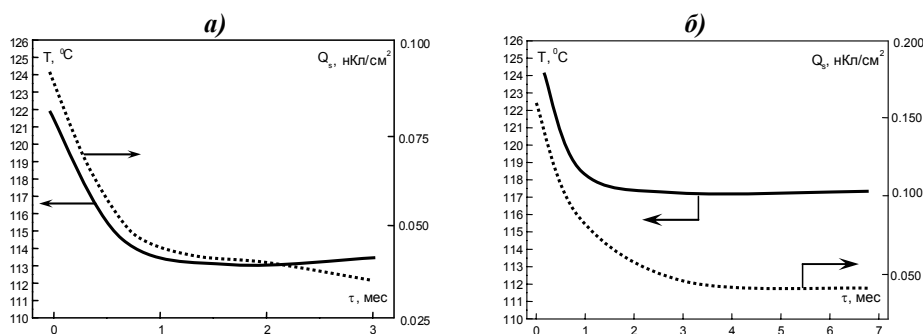


Рис. 4. Сдвиг максимума пика ТСТ и изменение плотности электретного заряда волокнистых образцов: а — непосредственно после модифицирования, а также б — непосредственно после коронозатризации в зависимости от времени хранения

Эффект стабилизации электретного заряда в «melt-blown»-волокнистах, модифицированных парами трихлорида фосфора, можно непосредственно наблюдать при помощи измерений ИТРПП. Соответствующие результаты, полученные при температуре релаксации 332 К, представлены на рис. 5.

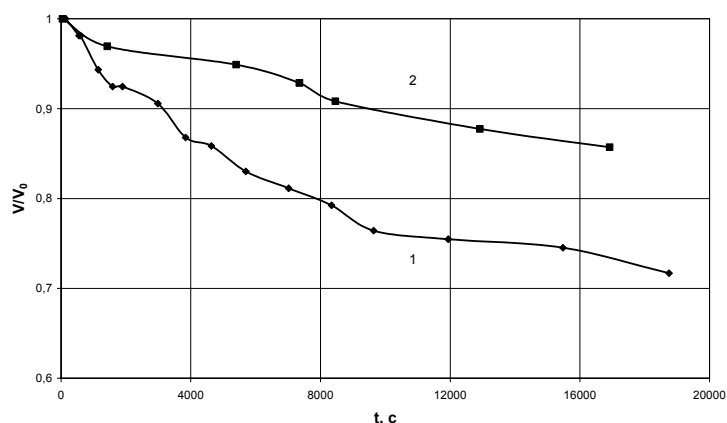


Рис. 5. Изотермическая релаксация поверхностного потенциала электретов из волоконитов ПЭВД: 1 — немодифицированные образцы; 2 — образцы, модифицированные по методу 1

Возвращаясь к данным ТСТ, можно отметить, что сдвиг пика в область высоких температур относительно температуры плавления свидетельствует о

возникновении в модифицированных образцах высокоэнергетических ловушек, высвобождение носителей заряда из которых происходит при некотором повышении температуры уже после плавления образца. По-видимому, в структуре модифицированных образцов реализуются межмолекулярные взаимодействия с участием группировок, содержащих фосфор и хлор, и только при $T > T_{пл}$ становится возможным разорвать образовавшиеся связи (скорее всего, донорно-акцепторные), тем самым разрушив высокоэнергетические ловушки и высвободив носители заряда [9; 16].

По данным ДТА, температуры плавления как контрольного, так и модифицированного образца примерно одинаковы ($\sim 110^\circ\text{C}$). Однако у модифицированного образца в температурном диапазоне $300\text{--}320^\circ\text{C}$ зафиксирован эндотермический пик, который отсутствует у контрольного образца. Полная термодеструкция материала образцов наступает примерно при 500°C .

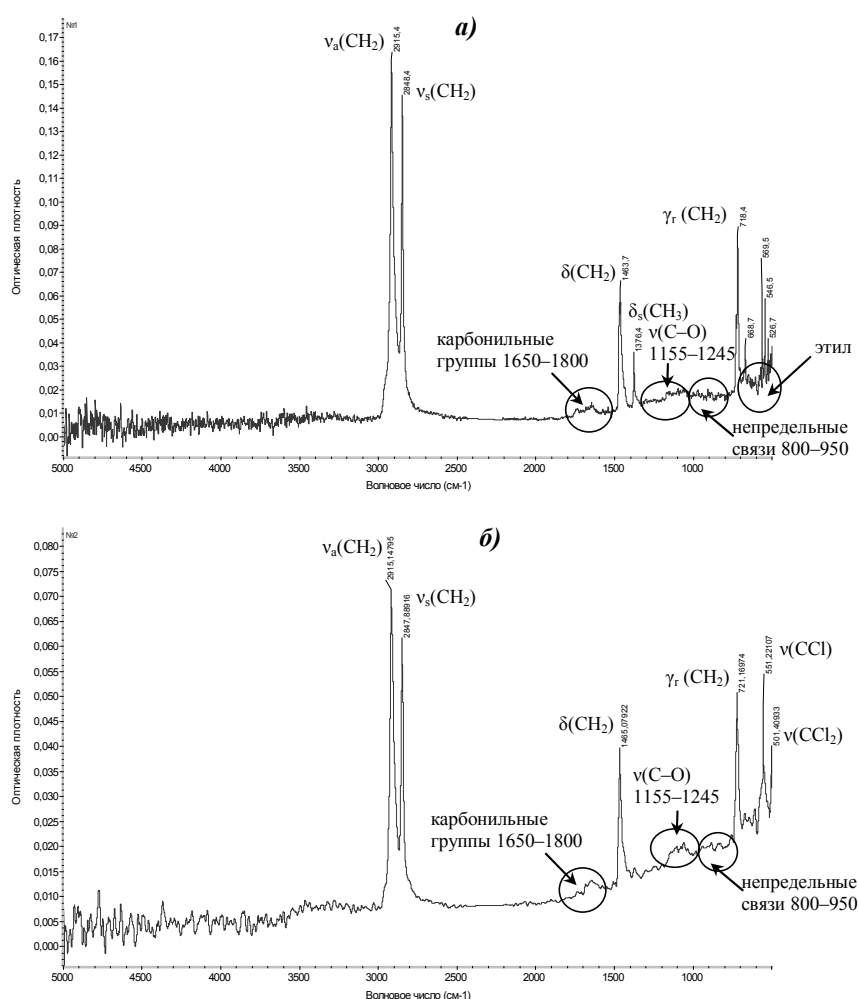


Рис. 6. Данные ИК-спектроскопии образцов волокон ПЭВД:
а — исходного и б — модифицированного по методу 1

Методом ИК-спектроскопии показано сходство спектров пропускания контрольного и модифицированного образцов и их особенности, характерные для melt-blown материалов из ПЭВД (рис. 6). Однако на спектре модифициро-

ванного образца вырождается полоса при 1376 см^{-1} , которая характеризует колебания CH_3 -групп (боковые или концевые), а также появляются слабые полосы в области $500\text{--}560\text{ см}^{-1}$.

По-видимому, в структуре модифицированного материала существует фаза, условия для термического разложения которой (эндотермический пик ДТА при $300\text{--}320\text{ }^\circ\text{C}$) наступают только по достижении «критической температуры» PCl_3 ($290\text{ }^\circ\text{C}$). Данный процесс предшествует полной деструкции полимерной матрицы ($\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$), что подтверждает гипотезу о включении группировок, содержащих фосфор и хлор, в структуру ПЭВД. Это также может быть связано с появлением на ИК-спектре полос, которые, по ряду источников, можно соотнести с колебаниями Cl -содержащих групп (диапазон — $500\text{--}560\text{ см}^{-1}$), не все из которых оказались замещены на OH -группы при жидкофазной и парофазной гидратации модифицированных волокнистых образцов.

На рис. 7 представлены спектры ТСТ волокон, модифицированных по методу 2. Спектры характеризуются более широким, чем в случае метода 1, основным токовым пиком при плавлении волокнистого материала, причем его сдвиг в высокотемпературную область не происходит. Также фиксируются эффекты релаксации поляризационного заряда при температурах, существенно

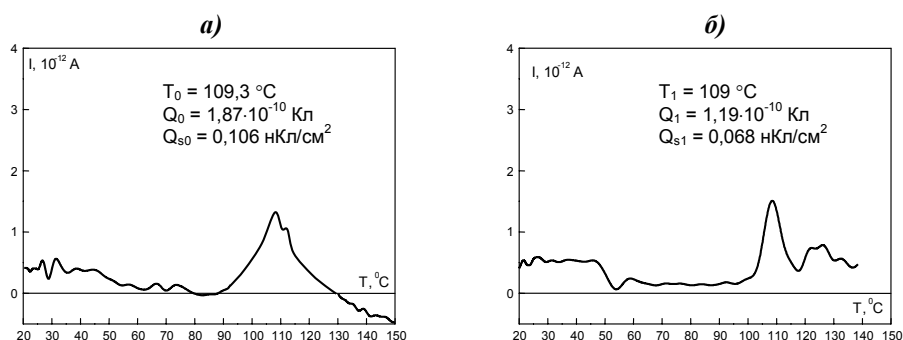


Рис. 7. Спектры ТСТ волокон ПЭВД, модифицированных методом 2: *а* — снятые непосредственно после формирования и *б* — после семи суток хранения

превышающих температуру плавления. Характерно, что электризация волокнистых образцов в коронном разряде при $70\text{ }^\circ\text{C}$ не позволила достичь существенного повышения электретных характеристик по сравнению с электризацией при комнатной температуре (рис. 8).

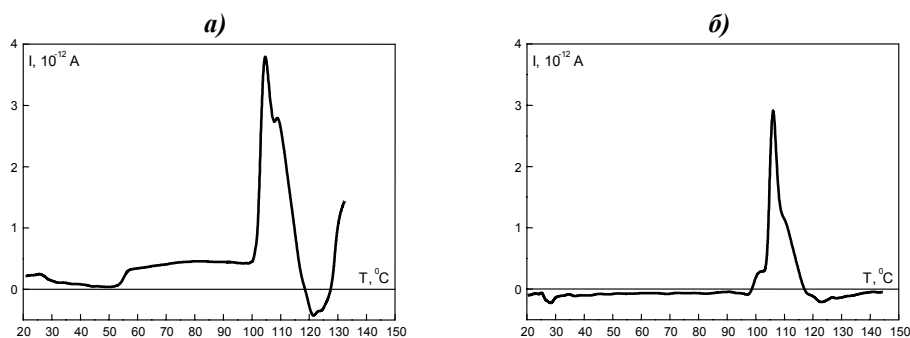


Рис. 8. Спектры ТСТ волокон ПЭВД, изготовленных по методу 2: *а* — снятые непосредственно после электризации и *б* — после суток хранения электризованного образца

Вместе с тем, судя по данным ТСРПП (рис. 9), вполне определенный эффект увеличения термостабильности электретного состояния в волокнистых, модифицированных по методу 2, все же наблюдается. Так, если у немодифицированного волокнита при температуре 109 °С поверхностный потенциал принимает нулевое значение, то у модифицированного волокнита даже в расплавленном состоянии наблюдается остаточная релаксация потенциала вплоть до температуры 170 °С. Следует отметить, что температуры, указанные на графиках, приведены без учета градиента температуры в образцах.

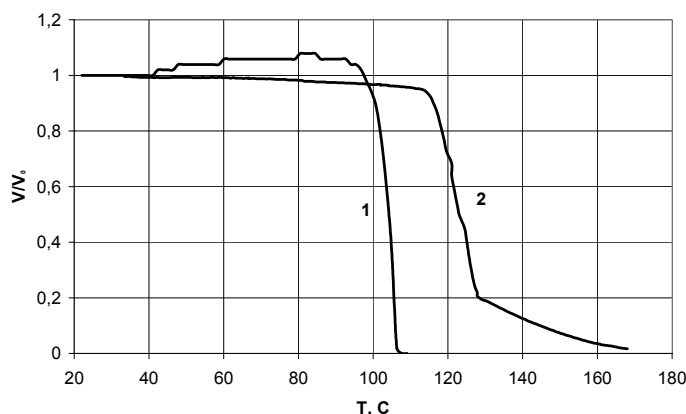


Рис. 9. Термостимулированная релаксация поверхностного потенциала электретов из волокон ПЭВД: 1 — немодифицированные образцы, 2 — образцы, модифицированные по методу 2

ИК-спектры волокнистых материалов, изготовленных по методу 2, проиллюстрировали появление в них новых полос поглощения. Основные изменения в ИК-спектрах (по сравнению со спектрами, характерными для немодифицированных волокон ПЭВД) наблюдаются в области $1250\text{--}800\text{ см}^{-1}$. Идентифицированы полосы поглощения при $1140\text{--}1180\text{ см}^{-1}$ для $P = O$, $1000\text{--}1040\text{ см}^{-1}$ для $P\text{--}O$, $950\text{--}970\text{ см}^{-1}$ для $O\text{--}H$ в P -содержащих соединениях и вблизи $500\text{--}560\text{ см}^{-1}$ (возможно, Cl -содержащие группировки). При использовании метода 2 все перечисленные полосы выражены сильнее, причем в диапазоне $1050\text{--}1120\text{ см}^{-1}$ идентифицируется целая группа полос. Возможно, эти полосы отвечают встроенным в полимерную цепь P -содержащим группировкам разной структуры и пространственной ориентации, испытывающим воздействие близлежащих O -содержащих групп). В таблице сопоставлены и охарактеризованы некоторые полосы поглощения в диапазоне длин волн $1250\text{--}800\text{ см}^{-1}$.

Идентификация полос поглощения на ИК-спектрах

Положение полос поглощения		
Для пленочных образцов [10–14]	Для волокон, изготовленных методом 1	Для волокон, изготовленных методом 2
Идентифицируемых полос не наблюдается	$800\text{--}950\text{ см}^{-1}$ — отнесены к неопределенным группам	$800\text{--}950\text{ см}^{-1}$ (слабее, чем в исходных волокнах) — отнесены к неопределенным связям, которые могут ликвидироваться вследствие участия в превращениях при melt blowing

Положение полос поглощения		
Для пленочных образцов [10–14]	Для волокон, изготовленных методом 1	Для волокон, изготовленных методом 2
940 см^{-1} — отнесены к O-H в P -содержащих соединениях	Идентифицируемых полос не наблюдается	950–970 см^{-1} — отнесены к связям O-H в фосфорных соединениях
1000 см^{-1} — отнесены к связям P-O в структурах P-O-R	Идентифицируемых полос не наблюдается	1000–1040 см^{-1} — отнесены к связям P-O в P-O-R разных конфигураций
Идентифицируемых полос не наблюдается	1060 см^{-1} (слабый пик, ранее не охарактеризован)	1050–1120 см^{-1} (группа пиков) — отнесены к встроенным P -содержащим группировкам различной структуры
1140–1180 см^{-1} — отнесены к связям P=O	1155–1245 см^{-1} — отнесены к связям C-O	1140–1180 см^{-1} — отнесены к связям P=O и C-O

Примечание: R — остаток полимерной цепи.

С помощью ДТА зафиксировано присутствие в структуре волокон, обработанных по методу 1, новой фазы, условия для термического разложения которой наступают при температурах выше 290 °С («критическая температура» для PCl_3). Для волокон, полученных методом melt blowing из гранул ПЭВД, обработанных по методу 2, соответствующий пик на дериватограмме выражен в заметно большей степени. Это можно объяснить как образованием новых химических соединений, так и инкапсулированием молекул PCl_3 в областях наибольшей дефектности полимерного связующего.

Рис. 10 иллюстрирует кинетику фазовых превращений материала, обусловленную появлением в его структуре новых соединений. Образец волокнистого материала, модифицированного по методу 1, демонстрирует значительно более высокую термическую стабильность — резкая потеря массы наступает при температурах 420 °С вместо 350 °С. По-видимому, это связано с повышением термостабильности электретного заряда и обуславливает зафиксированный нами сдвиг пика ТСТ в высокотемпературную область. Вероятные механизмы химического модифицирования полиэтилена трихлоридом фосфора представлены в работах [10–14].

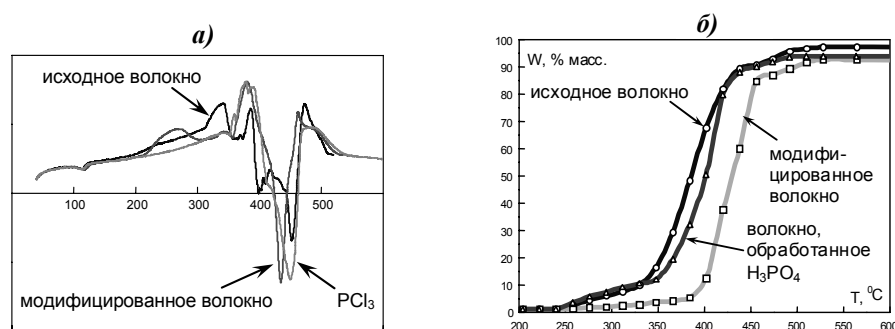


Рис. 10. Данные ДТА (а) и зависимость потери массы от температуры (б) волокнистых образцов

Реакционноспособными центрами в гранулах ПЭВД являются «изолированный» атом водорода (вблизи разветвлений цепи) или ненасыщенные связи, неиз-

бежно присутствующие в полиолефинах всех промышленных марок. Обработка гранул модификатором должна приводить к образованию трех типов связей:

- 1) $C-P$ вследствие присоединения PCl_2 по реакционным центрам;
- 2) $C-O-P$ вследствие того же процесса, но с участием атмосферного кислорода;
- 3) $C-Cl$.

Образование связи $C-P$, где атом C находится в составе полимерной цепи, сопряжено со значительными энергозатратами и стерическими (пространственными) затруднениями и при стандартных режимах модификации представляется маловероятным. Связь $C-O-P$ образуется легче, особенно в присутствии сформировавшихся или формирующихся при melt blowing $C-O$ -групп. Очевидно, что присоединение фосфорсодержащих групп идет прежде всего к дефектам структуры. Указанных дефектов в волокнах, подвергнутых переработке методом melt blowing, значительно больше, чем в гранулах. Дальнейший гидролиз ведет к частичной или полной замене Cl на OH . Можно предположить, что обратный сдвиг пика ТСТ при хранении образцов обусловлен химическими изменениями, происходящими с этими фосфорсодержащими структурами (например, окисление кислородом воздуха $P(III) \rightarrow P(V)$ и т. п.).

Гранулы имеют значительно меньшую в сравнении с волокнами свободную поверхность, поэтому в методе 2 количество привитого PCl_2 сравнительно меньше. Вследствие гидролиза немногочисленные Cl -группы должны замещаться на OH -группы. Таким образом, переработке в волокна подвергают ПЭВД, макромолекулы которого имеют некоторое количество фрагментов $C-P(OH)_2$, $C-O-P(OH)_2$, $C-OH$. При melt blowing-переработке на воздухе можно ожидать:

- 1) обычное термоокисление полимерной цепи с образованием новых ловушек;
- 2) разрыв связи $C-P$ с выделением кислородсодержащих соединений фосфора, причем последние могут остаться в объеме волокон в виде P_2O_3 , HPO_2 и т. п.;
- 3) диссоциацию группировки $C-O-P$ на ионы;
- 4) диссоциацию группировки $P-OH$ на ионы;
- 5) доокисление трехвалентного фосфора до пятивалентного.

По результатам проведенных экспериментов можно сделать ряд выводов, относящихся к возможным механизмам формирования и к стабилизации электретного заряда в полиолефиновых волокнах, модифицированных трихлоридом фосфора.

Введение в волокна и пленки фосфорсодержащих наноструктур по технологии газофазной модификации ведет к росту стабильности полимерных электретов за счет увеличения поверхностной концентрации электрически активных центров, в том числе образовавшихся при обменных химических реакциях.

С помощью методов термоактивационной токовой спектроскопии установлен эффект стабилизации гомозаряда волокнистых материалов вследствие их модифицирования трихлоридом фосфора при различных технологических режимах, а также сдвиг основных релаксационных процессов в область высоких температур. Модифицирование методом 1 ведет к более выраженным эффектам с точки зрения предсказуемости величины и термостабильности электретного заряда.

третнего заряда. Модифицирование методом 2, позволяя ввести в действие дополнительные механизмы формирования электретного заряда, выглядит менее привлекательным с точки зрения стабилизации последнего. По-видимому, причины этого следующие:

1) поверхность волокнистого материала существенно более развита, чем поверхность гранул, что обуславливает более эффективную прививку *P*-содержащих групп;

2) при переработке модифицированных гранул в волокна высокая температура в экструдере стимулирует частичное разложение привитых *P*-содержащих наноструктур;

3) в ходе термоокислительной деструкции макромолекул образуются новые носители заряда и полярные фрагменты, которые в принятых нами условиях эксперимента способны рекомбинироваться с частичной компенсацией электретного заряда уже в ходе формирования волокон.

Кроме того, в случае метода 1 заряд распределен сравнительно равномерно по поверхности и по срезу волокон, причем плотность заряда вблизи поверхности несколько ниже. В случае метода 2 почти весь заряд локализуется вблизи поверхности волокон в связи с ее преимущественным модифицированием в газополимерном потоке. Это можно связать с конкурированием процессов распределения кластеров в объеме расплава и частичного их разрушения на поверхности вязкотекучих волокон.

Очевидно, регулирование распределения нанокластеров в волокнах и их электрической активности возможно путем варьирования параметров принудительной электризации образцов при их формировании. Перевод гранул в расплавленное состояние обеспечивает равномерное распределение электрически активных нанокластеров по объему перерабатываемого материала, а электретный заряд приобретает высокую стабильность. Термическое разрушение нанокластеров компенсируется инъекцией зарядов и их локализацией на структурных дефектах, образующихся вследствие деструкции макромолекул. Технологический процесс молекулярного наслаивания не обязательно сопровождать гидратацией, поскольку частичная замена хлорсодержащих групп на кислородсодержащие неизбежна на стадии высокотемпературного раздувания расплава. Принудительная электризация, по-видимому, должна обеспечить формирование электрически активных нанокластеров и их ориентацию вдоль линий электрического поля.

Можно сделать ряд предположений, касающихся перспектив применения таких материалов:

1) стабильность электретного заряда в волокнах, несмотря на меньшее содержание *P*, не должна быть существенно ниже, чем в пленках, поскольку ловушки в волокнах многочисленнее и, очевидно, имеют широкий набор энергетических состояний, вследствие чего вероятно перераспределение заряда;

2) модифицирование гранул ПЭВД ведет к появлению соединений, любые возможные превращения которых при melt blowing существенно повышают содержание в волокнистом материале кислородсодержащих полярных групп. В связи с этим следует ожидать высокую эффективность фильтрации с помощью таких материалов;

3) в волокнах могут присутствовать, помимо значительного количества кислородсодержащих групп, солеподобные соединения фосфора — типа фос-

фитов или фосфатов. Известно, что некоторые неорганические фосфаты — минеральные питательные вещества для микроорганизмов. Это, особенно на фоне стабильного электретного заряда, выглядит привлекательным с точки зрения способности волокнистого материала к биоразложению при захоронении в почве, а также его применения в качестве носителя микроорганизмов в биофильтрах;

4) если предположить, что в волокнистом материале не происходит образования солеподобных соединений, а, наоборот, остаются токсичные компоненты (это особенно касается фрагментов макромолекул, имеющих связи $C-Cl$, $C-P$, $P-Cl$), то это должно придавать волокнам бактерицидные свойства.

* * *

Перспективы практического использования электретных волокнистых материалов на основе полиолефинов, модифицированных трихлоридом фосфора, можно вкратце сформулировать следующим образом. Наличие в электретных волокнах фосфорсодержащих нанокластеров, наряду с кислородсодержащими группами, являющимися центрами накопления и стабилизации электретного заряда, создает перспективы использования волокон в качестве средств фильтрации не только газов, но и жидкостей. Химические превращения при модифицировании и вытяжке волокон ведут к образованию малых количеств солеподобных соединений фосфора, которые входят в состав минеральных питательных веществ для микроорганизмов и придают волокнистым материалам способность к иммобилизации биомассы, а также к биоразложению в почве модифицированных волокон.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гольдаде В. А., Гороховатский Ю. А., Кравцов А. Г., Кувшинова О. В., Темнов Д. Э. Исследование электретного состояния волокнитов на основе полиэтилена методами термоактивационной спектроскопии // *Материаловедение*. 2001. № 6. С. 17–21.
2. Гольдаде В. А., Макаревич А. В., Пинчук Л. С. и др. Полимерные волокнистые melt-blown материалы. — Гомель: ИММС НАНБ, 2000. — 260 с.
3. Гороховатский Ю. А., Бордовский Г. А. Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков. — М.: Наука, 1981. — 248 с.
4. Зотов С. В. Волокнистые электретные фильтроматериалы на основе полиолефинов для средств индивидуальной защиты органов дыхания: Автореф. дис. ... канд. тех. наук. — Минск, 2006. — 21 с.
5. Кравцов А. Г., Гольдаде В. А., Зотов С. В. Полимерные электретные фильтроматериалы для защиты органов дыхания. — Гомель: ИММС НАНБ, 2003. — 204 с.
6. Кравцов А. Г., Зотов С. В. Фильтр для сигарет. Патент РФ № 2235488, A24D3/06, 2004.
7. Луцейкин Г. И. Полимерные электреты. — М.: Химия, 1976. — 224 с.
8. Малыгин А. А. Технология молекулярного наслаивания и некоторые области ее применения // *Журнал прикладной химии*. 1996. Т. 69. № 10. С. 1585–1593.
9. Модифицирование полиолефиновых волокон трихлоридом фосфора как способ повышения стабильности электретного заряда / С. В. Зотов, А. Г. Кравцов, В. А. Гольдаде, Л. С. Пинчук, К. В. Овчинников // *Международная научно-техническая конференция «Полимерные композиты и трибология» (Поликомтриб–2007): Тезисы доклада, г. Гомель (Беларусь), 16–19 июля 2007 г.* — Гомель, 2007. С. 135–136.
10. Рычков А. А., Малыгин А. А., Трифионов 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.

11. Рычков А. А., Рычков Д. А., Дергачев В. Ф. Модифицирование поверхности фтор-полимеров в технологиях получения термостабильных электретов // Материалы международной научно-практической конференции «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения» 9–12 июня 2003 г. «INTERMATIC-2003». — М.: МИРЭА, 2003. С. 44–48.

12. Рычков А. А., Трифонов С. А., Кузнецов А. Е., Соснов Е. А., Рычков Д. А., Малыгин А. А. Влияние химического модифицирования поверхности полиэтилена высокого давления на его электретные свойства // Журнал прикладной химии. 2007. Т. 80. Вып. 3. С. 463–467.

13. Рычков А. А., Рычков Д. А., Трифонов С. А. Стабильность электретного заряда в пленках и волокнитах полиэтилена, модифицированных парами трихлорида фосфора // Известия РГПУ им. А. И. Герцена: Научный журнал: Естественные и точные науки. 2007. № 38 (8). С. 89–97.

14. Рычков А. А., Рычков Д. А., Трифонов С. А. Стабильность электретного состояния в полимерах с модифицированной поверхностью // Известия РГПУ им. А. И. Герцена: Научный журнал: Естественные и точные науки. — СПб., 2004. № 8 (4). С. 122–134.

15. Электреты / Под ред. Г. М. Сесслера / Пер. с англ. — М.: Мир, 1983. — 487 с.

16. On the mechanism of charge storage in melt-blown fibrous polymer materials / V. Goldade, L. Pinchuk, S. Zotov, A. Kravtsov, A. Rychkov // Intern. Conf. «APTADM-2007»: Article. — Wroclaw, 2007. P. 185–190.