

Петров Александр Николаевич,
студент магистратуры

ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОСКОПИЯ ПЛЁНОК И ВОЛОКНИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА

Россия, Санкт-Петербург, Российский государственный
педагогический университет им. А. И. Герцена,
shamaninoff@yandex.ru

Аннотация. В статье представлены результаты исследования пленок, изготовленных из гранул полипропилена и волокнистых материалов с различными размерами волокон, проведенные методом ИК-Фурье спектроскопии. В процессе анализа полученных спектров обнаружена чёткая корреляция между наличием специфического максимума пропускания, соответствующего уникальному инфракрасному сигналу волокнистых композитных материалов, и величиной поперечного сечения волокна. Установлено, что интенсивность данного пика существенно возрастает с уменьшением толщины волокон.

Ключевые слова: полипропилен, электрет, волокниты, ИК-Фурье спектроскопия.

Alexander N. Petrov,
Master's student

FTIR-SPECTROSCOPY OF FILMS AND FIBERS BASED ON POLYPROPYLENE

Herzen State Pedagogical University of Russia, St. Petersburg, Russia,
shamaninoff@yandex.ru

Abstract. The article presents the results of the investigation into films made of polypropylene granules and fibrous materials with different fiber sizes, conducted using Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. During the analysis of the obtained spectra, a clear correlation was found between the presence of a specific transmission maximum corresponding to the unique infrared

signal of fibrous composite materials and the fiber's cross-section dimension. It was established that the intensity of this peak increases significantly with decreasing fiber thickness.

Key words: polypropylene, electret, fibrous materials, FTIR-spectroscopy.

ВВЕДЕНИЕ

Постоянно расширяющаяся сфера применения полимерных электретов — особых диэлектриков, способных длительное время удерживать наведенную поляризацию после прекращения внешнего электрического воздействия — вызывает интерес к модификации их электрофизических параметров различными способами.

Существует несколько распространенных способов изменения свойств полимерных веществ [1 — 4]. Однако, в своей основе они связаны с зависимостью электрофизических свойств полимерных соединений либо от химического строения молекул, либо от структурной организации полимерного соединения.

Особый интерес из мира полимерных материалов представляют полимерные волокниты. Исходя из проведённых исследований, наблюдаются различия электрофизических свойств образцов, изготовленных из волокнитов, и образцов того же материала в виде тонких плёнок. Наблюдается наличие поляризационного заряда, сохраняющегося длительное время в волокнистых образцах из полиэтилена, полипропилена и других полимерных материалов, изготовленных по технологии melt-blowing [4]. Отмечается его влияние на целый ряд свойств материала, в частности, на эффективность фильтрации и электретные характеристики [5, 6].

Основываясь на описанных отличительных особенностях, можно говорить как о нетривиальности волокнитов как объектов исследования, так и о необходимости изучения корреляции электрофизических свойств со структурными особенностями и физико-химическими свойствами таких полимерных материалов. *Целью настоящей работы* является сравнительный анализ структурных особенностей плёнок, изготовленных из гранул полипропилена и волокнистых материалов с различными размерами волокон.

Исследуемые образцы и методы исследования

В настоящей работе в качестве объектов исследования были выбраны пленки и волокниты на основе полипропилена (ПП) по ТУ 2211-015-00203521-99. Пленки изготавливались в Казанском технологическом университете на кафедре технологии переработки полимеров и композиционных материалов.

Для подготовки тонкоплёночных образцов полипропилена использовались гранулы полимера, которые нагревались до 200 °С и выдерживались при данной температуре в течение 10 минут, а затем прессовались на столике с прилагаемым давлением в 130 атм. в течение 5 минут. После чего образцы охлаждались в течение 3 минут.

Волокнистые полимерные материалы были получены с помощью технологии melt-blowing, представляющей собой шнековую экструзию расплава с последующим диспергированием потоком сжатого газа полученных тонких нитей на вращающийся барабан.

Суть технологического процесса представляет собой процесс, при котором сырьё в виде гранулированного полимера засыпается в винтовой пресс, в котором поддерживается температура выше температуры плавления. После чего пластичная масса проталкивается через специальное сопло и под действием нагоняемого под давлением $p \approx 1,5$ атм. воздуха расплавленная масса полимера распыляется на специальную формирующую оправу. Полученный таким образом материал состоит из соединённых между собой тонких волокон (рис. 1), размер которых можно регулировать, изменяя параметры технологического процесса. В итоге размеры волокон могут варьироваться от 1 – 5 μm до 60 – 80 μm .

С использованием растрового электронного микроскопа EVO-40, были получены микрофотографии образцов, изготовленных из волокон на основе полипропилена с разной толщиной волокон ($d_1 = 70 \mu\text{m}$; $d_2 = 15 \mu\text{m}$). Характеристики образцов представлена в табл. 1. На рис. 1 приведены изображения для образцов с толщиной волокон 70 μm .

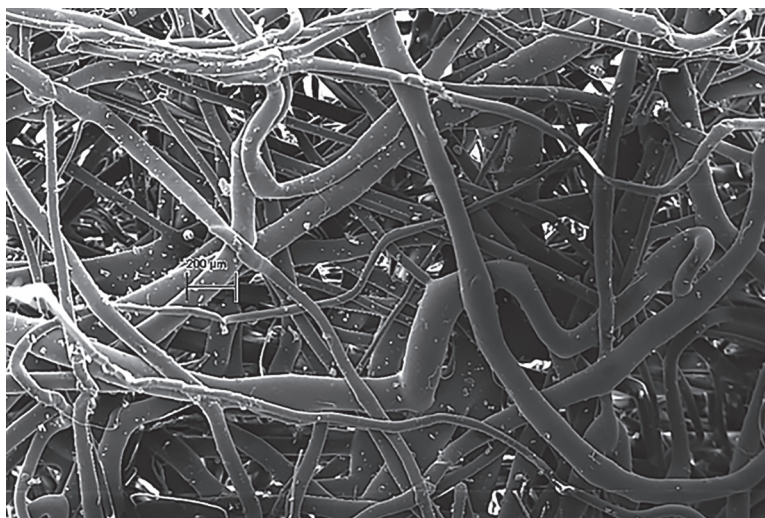


Рис. 1. РЭМ-изображение образца волокнита
с толщиной волокон 70 μm

Таблица 1

Характеристики образцов

№ образца	Размер волокон, μm	Толщина (h), μm
ППГ	-	200 ± 5
ППВ1	15	200 ± 5
ППВ2	70	200 ± 5

Исследование образцов осуществлялось методом инфракрасной спектроскопии на Фурье-спектрометре ФСМ-1202 (рабочая область спектра 400 – 7800 cm^{-1}).

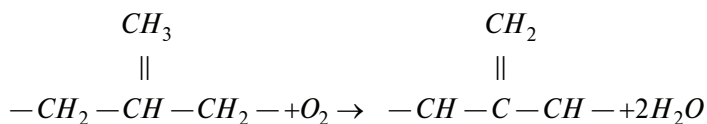
Полипропиленовые волокнистые образцы перед проведением ИК-спектроскопического анализа подверглись дополнительной обработке, направленной на выравнивание их поверхности и обеспечение однородности материала методом подплава. Заготовленный образец помещался в пресс между двумя тефлоновыми пластинами и затягивался с использованием пружин для

поддержания постоянного давления на образец. После этого заготовка помещалась в муфельную печь при постоянной температуре выше температуры размягчения (150 °С) и выдерживалась в печи в течение 30 минут. Таким образом, подготовительные этапы обеспечили необходимую однородность и стабильность образцов для последующего исследования методами инфракрасной спектроскопии.

Экспериментальные результаты

На полученных инфракрасных спектрах пропускания (рис. 2, рис. 3) для тонкоплёночных образцов, изготовленных из гранул, и образцов, изготовленных из волокон (в диапазоне от 500 см⁻¹ до 5000 см⁻¹), наблюдается спектральная картина, свойственная для изотактического полипропилена (рис. 4) [7 – 9].

При сравнении спектров тонкоплёночного образца (рис. 5) и образца, изготовленного из волокон (рис. 6), можно заметить специфическую полосу поглощения 887,21 см⁻¹ (табл. 2), присутствующую исключительно в последнем образце. Это уникальная особенность спектра подтверждает принадлежность образца к типу плёнок, произведённых из полиолефиновых волокон. Данная полоса является характерной для пленки полипропилена, изготовленной из волокон. Эта полоса в спектре служит своеобразным «отпечатком пальца» для образца, состоящего из полипропиленовых волокон, что обусловлено наличием избыточного отрицательного заряда, образующегося в процессе изготовления. Наличие полосы 898,78 см⁻¹ обусловлено соединением с функциональной группой $C = CH_2$ (винилиденная группа). Данная группа образуется в полипропилене в результате его окисления [7 – 9].



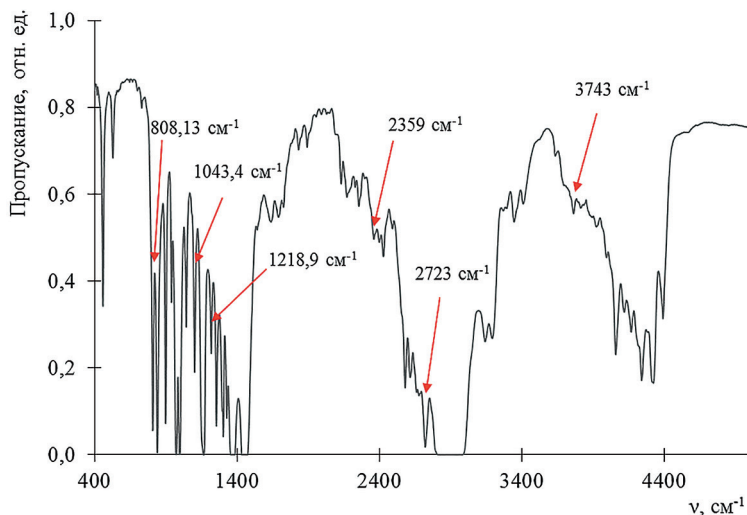


Рис. 2. ИК-спектр пропускания полипропиленового образца, изготовленного из гранул толщиной 200 мкм в интервале 400 – 5000 см⁻¹

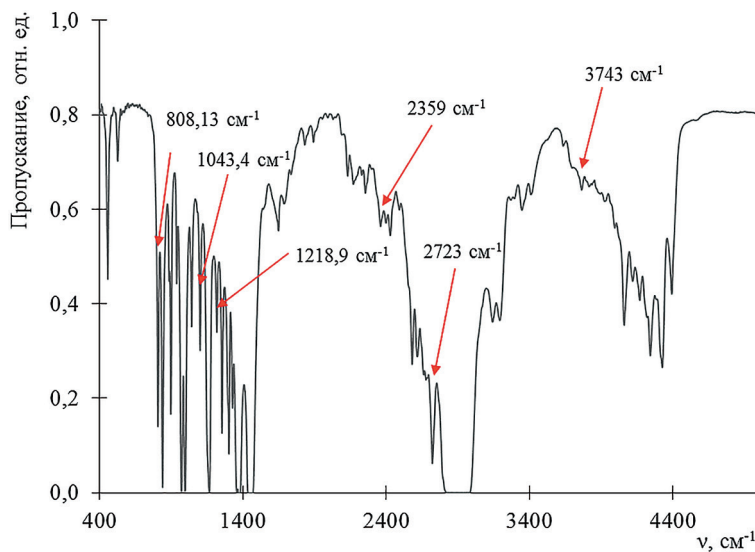


Рис. 3. ИК-спектр пропускания полипропиленового образца, изготовленного из волокон толщиной 200 мкм в интервале 400 – 5000 см⁻¹

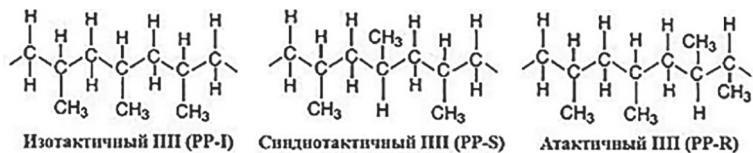


Рис. 4. Структура полипропилена

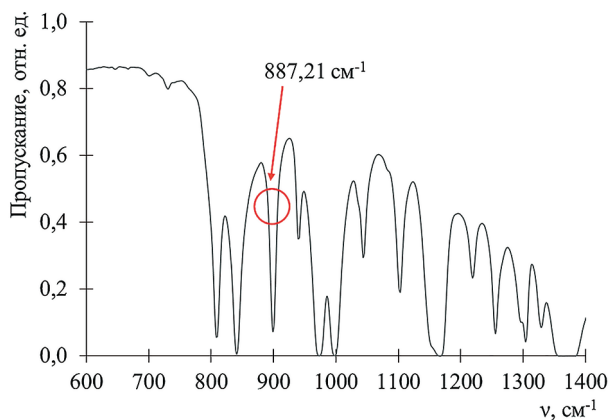


Рис. 5. ИК-спектр пропускания полипропиленового образца, изготовленного из гранул толщиной 200 мкм в интервале 600 – 1400 см⁻¹

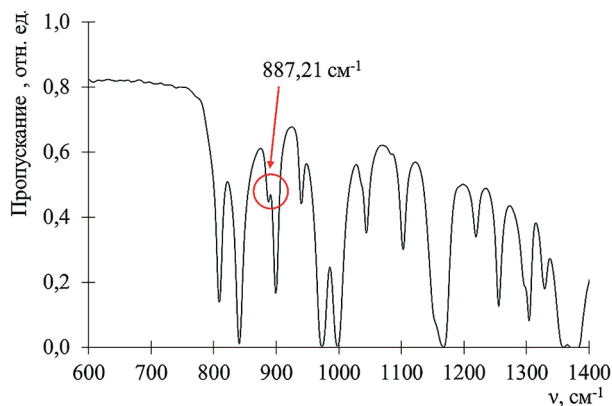


Рис. 6. ИК-спектр пропускания полипропиленового образца, изготовленного из волокон толщиной 200 мкм в интервале 600 – 1400 см⁻¹

Таблица 2

Основные наблюдаемые линии в полипропиленовых тонкоплёночных образцах и в полипропиленовых образцах из волокон

ν , см^{-1} для полипропиленовых тонкоплёночных образцов	ν , см^{-1} для полипропиленовых образцов из волокон
840,92	840,92
отсутствует	887,21
898,78	898,78
939,28	939,28
1218,90	1218,90
1255,60	1255,60

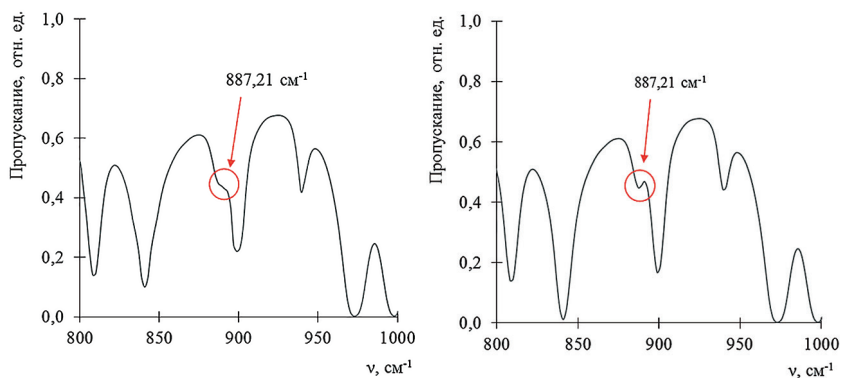


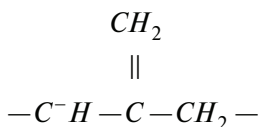
Рис. 7. Инфракрасный спектр пропускания полипропиленового образца, изготовленного из волокон толщиной 200 $\mu\text{м}$ с размером волокон 70 (слева) и 15 (справа) в интервале 800 – 1000 см^{-1}

Из этого следует, что механизм проявления полосы поглощения 898,78 см^{-1} обусловлен наличием излишнего отрицательного заряда, сфокусированного вблизи винилиденовой группы.

При сравнении спектров двух полипропиленовых образцов, изготовленных из волокон разной толщины (70 и 15 $\mu\text{м}$), изображённых на рис. 7, можно наблюдать различную интенсивность полосы 887,21 см^{-1} , зависящую от размера волокон. У образца

с размером волокон 70 μm исследуемая полоса наблюдается в виде наплыва, однако её интенсивность мала по сравнению с образцом с размером волокон 15 μm . В предоставленных производителем данных сообщается о более низкой поверхностной плотности заряда (на 1-2 порядка) у образцов с размерами волокон 70 μm по сравнению с этим же параметром у образца с размерами волокон 15 μm .

Прослеживающееся уменьшение частоты колебаний винилиденовой группы — CH_2 является следствием частичного переноса электронной плотности, обладающей отрицательным зарядом, в группе $\text{C} - \text{H}$ с ослабляющими химическую связь молекулярными орбиталями CH_2 в винилиденовой группе:



Структурные изменения в волокнитах (изменение содержания аморфной и кристаллической фазы) подтверждены путем сравнения интенсивности полосы $3922,99 \text{ см}^{-1}$, непосредственно связанной со степенью аморфности ПП. По мере уменьшения диаметра волокон кристалличность полимера возрастает. Сам процесс перехода полимера из аморфной фазы в кристаллическую невозможен без выпрямления цепей. В рассматриваемой проблеме выпрямление цепей обусловлено присутствием избыточного отрицательного заряда в полимере [10 — 11].

Несомненно, значительно большая стабильность электретного состояния полимерных образцов из волокон относительно обычных плёночных обусловлена спецификой технологического процесса производства волокон. Так как суть метода заключается в пропускании разогретого выше температуры плавления материала сквозь специальное сопло под высоким давлением нагнетаемого воздухом. Вследствие данного воздействия происходят как частичные структурные изменения полимера вследствие окислительных процессов, так и приобретение материалом

определённого уровня дополнительного отрицательного заряда. В результате реакции окисления образуются винилиденовые группы и молекулы воды в структуре полимера. Спектроскопический анализ образцов, состоящих из волокон, показал отсутствие полосы 1725 см^{-1} , заметное увеличение интенсивности полосы $1255,6\text{ см}^{-1}$ и возникновение нового пика $887,21\text{ см}^{-1}$.

Выводы

Сравнительное исследование инфракрасных спектров полипропиленового плёночного образца, изготовленного из гранулированного сырья, а также из волокнистых материалов различной толщины волокон, выявило присутствие уникальной полосы поглощения $887,21\text{ см}^{-1}$, которая отсутствует в спектрах стандартных плёночных образцов полипропилена. Данное специфическое свойство свидетельствует о формировании уникальных структурных особенностей в материале, обусловленных технологическим процессом производства волокон.

Интенсивность проявления указанной полосы существенно зависит от диаметра используемых волокон. Например, плёнка, сформированная из волокон диаметром $70\text{ }\mu\text{м}$, демонстрирует данную характеристику лишь в виде слабовыраженного «наплывающего» пика, тогда как аналогичный образец, полученный из тонких волокон размером всего $15\text{ }\mu\text{м}$, характеризуется гораздо более выраженным проявлением данной особенности спектра.

Данные различия должны отразиться на электрофизических свойствах полимерных электретов из волокон различного диаметра.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено за счёт внутреннего гранта РГПУ им. А. И. Герцена 87-ВГ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kilic A., Shim E., Yeol Yeom B., Pourdeyhim B. Improving electret properties of PP filaments with barium titanate // Journal of Electrostatics, 2013. 71 (1). 41 – 47. URL: <https://research.itu.edu.tr/en/publications/improving-electret-properties-of-pp-filaments-with-barium-titanat>
2. Ramazanov M.A., Hajiyeva F.V., Magerramov A.M., Gasanova U.A. Effect of a corona discharge on the morphology and photoluminescence intensity of nanocomposites based on polypropylene (PP) and zirconia (ZrO_2) nanoparticles. Surf. Engin. Appl. Electrochem. 2017. 53. 213 – 217. DOI: 10.3103/S1068375517030115.
3. Logakis E., Pollatos E., Pandis Ch., Peoglos V., Zuburtikudis I., Delides C.G., Vatalis A., Gjoka M., Syskakis E., Viras K., Pissis P. Structure-property relationships in isotactic polypropylene/multi-walled carbon nanotubes nanocomposites. // Composites Science and Technology, 2010. 70 (2). 328 – 335. DOI: 10.1016/j.compscitech.2009.10.023.
4. Гольдаде В.А., Макаревич А.В., Пинчук Л.С., Сиканевич А.В., Чернорубашкин А.И. Полимерные волокнистые melt-blown материалы. Гомель, ИММС НАНБ, 2000. 260 с.
5. Петрянов И.М., Козлов В.И., Басманов П.И., Огородников Б.И. Волокнистые фильтрующие материалы ФП. М., Знание, 1968. 78 с.
6. Кравцов А.Г., Гольдаде В.А., Пинчук Л.С., Зотов С.В. Электретные полимерные волокнистые материалы для систем защиты органов дыхания // Физика диэлектриков (Диэлектрики – 2000): Тез. докл. СПб., 2000. Т. 2. 80 – 81.
7. Проч Э., Бюльман Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных линий / Пер. с англ. Б.Н. Тараневич. М., Мир, Бином, Лаборатория знаний, 2006. 438с.
8. Купцов А.Х., Жижин Г.Н. Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров-Справочник. М., Физматлит, 2001. 656 с
9. Тарутина Л.И., Позднякова Ф. О. Спектральный анализ полимеров. Л., Химия, 1986. 268 с.
10. Жен П. де. Идеи скейлинга в физике полимеров. М., Мир, 1982. 368 с.
11. Хохлов А.Р., Кучанов С.И. Лекции по физической химии полимеров. М., Мир, 2000. 192 с.