

УДК 541.6:677.494

ИЗУЧЕНИЕ КРЕЙЗИНГА ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ТЕРМОАКТИВАЦИОННОЙ ТОКОВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ¹

© В. А. Гольдаде², С. В. Зотов³, К. В. Овчинников³, А. Г. Кравцов⁴,
М. А. Курбанов⁵, А. А. Байрамов⁵, А. Ф. Нуралиев⁵

Статья поступила 17 марта 2015 г.

Метод термоактивационной токовой спектроскопии применен при исследовании крейзинга полиэтилентерефталатных волокон при их ориентационной вытяжке. Установлено, что для каждой стадии крейзинга волокон характерны определенные температурные диапазоны расположения экстремумов на спектрах термостимулированных токов, а крейзинг сопровождается конкурирующими процессами перераспределения и релаксации электретоного заряда. Таким образом, термоактивационную токовую спектроскопию можно использовать для оценки микродеформационных изменений в структуре полимерных диэлектриков.

Ключевые слова: термоактивационная токовая спектроскопия; полиэтилентерефталатные волокна; крейзинг; термостимулированные токи.

Метод термоактивационной токовой спектроскопии (ТТС) [1], применяющийся в физике диэлектриков при изучении электретоного состояния, состоит в наблюдении за термически стимулированной релаксаци-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (договор № T13A3-028).

² Гомельский государственный университет им. Франциска Скорины, г. Гомель, Беларусь.

³ Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого Национальной академии наук Беларуси, г. Гомель, Беларусь; e-mail: zotov-1969@mail.ru.

⁴ Гомельский филиал Национальной академии наук Беларуси, г. Гомель, Беларусь.

⁵ Институт физики Национальной академии наук Азербайджана, г. Баку, Азербайджан.

ей электретного заряда, которая сопровождается протеканием термостимулированного тока (ТСТ). Спектр ТСТ представляет собой зависимость величины тока от температуры. Ввиду высокой информативности ТТС-метод находит широкое применение в отношении объектов, в которых предполагается возникновение или релаксация электретного заряда [2].

Объем знаний о полимерных электретах в настоящее время достаточно обширен [3, 4]. Известно, что варьирование видов и интенсивности внешнего воздействия на полимеры способствует возникновению в них электретного заряда со специфическими особенностями распределения и типом релаксации. Центры локализации заряда на молекулярном уровне — ненасыщенные химические связи и полярные функциональные группы, а на надмолекулярном — дефекты структуры, возникшие вследствие ее деформации.

Ориентационная вытяжка полимерных волокон вводит в действие механизм крейзинга — пластического деформирования. Крейзинг протекает поэтапно через развитие процессов фибриллизации [5] и ведет к образованию в поверхностном слое волокон особых зон ориентированного состояния — крейзов — систем поперечных трещин, стенки которых соединены фибриллярными тяжами. На каждой стадии крейзинга меняются температурные границы физических состояний макромолекулярной системы. Имеются основания полагать, что подобная трансформация структуры полимерного диэлектрика инициирует формирование электретного заряда со специфическими условиями релаксации. Это представляется важным с позиций исследования возможности модифицирования волокон по механизму крейзинга [6].

Цель работы — исследование возможности применения ТТС-метода при физических изменениях в полимерных волокнах, сопутствующих их крейзингу.

Исходные образцы представляли собой пучки полиэтилентерефталатных (ПЭТ) волокон номинальной линейной плотностью 0,33 – 1,7 текс (производитель ОАО «Могилевхимволокно», Беларусь) (толщина пучка — ~270 мкм, длина — не менее 10 см, масса растягиваемого участка — 0,10 – 0,15 г). Образцы подвергали одноосному растяжению с постоянной скоростью 30 мм/мин. Проводили вытяжку образцов как в сухом виде, так и предварительно смоченных глицерином и водно-спиртовым раствором триклозана (распространенный антимикробный препарат). Данные модифицирующие агенты использовали, чтобы оценить влияние содержащихся в них поверхностно-активных компонентов на изменение свойств волокон.

Волокна исследовали ТТС-методом в соответствии с требованиями ГОСТ 25209–82 по усовершенствованной схеме [7 – 10]. ТСТ, протекающие в образце при линейном нагреве со скоростью 2 °С/мин в температурном интервале до 100 °С, измеряли в диа-

пазоне 10^{-13} – 10^{-10} А с погрешностью не более 5 %. В результате обработки получали спектр ТСТ — кривую зависимости тока от температуры.

Для исходных (не вытянутых и не модифицированных) волокон характерна специфическая экстремальная область — токовый пик с максимумом в температурном диапазоне 60 – 80 °С [11], который может быть соотнесен с высвобождением собственного электретного заряда в полиэтилентерефталате при перестройке его структуры, происходящей в связи с превышением температуры стеклования полимера. Формирование штапельного ПЭТ-волокна в результате прохождения через фильеры сопровождается возникновением собственных носителей электрических зарядов и их пространственным разделением — поляризацией, которая ответственна за наличие характеристического пика ТСТ в исходных волокнах.

Установлено, что для вытянутых волокон положение пика претерпевает существенные изменения, коррелирующие со степенью вытяжки, т.е. стадий крейзинга (см. рисунок) — на более глубоких стадиях крейзинга достигается наибольшее снижение температурного максимума пика, сопровождающееся его вырождением (уменьшением интенсивности). При степени вытяжки, достаточной для разрыва волокон в растягиваемом пучке, на спектре ТСТ появляется незначительный максимум тока противоположной полярности.

Зафиксированное термоактивационной токовой спектроскопией изменение положения характеристического пика ТСТ-волокон, вытянутых в модифицирующих жидкостях (см. рисунок), имеет свою специфику: сдвиг максимума пика по температурной шкале происходит разнонаправленно при сохранении общей тенденции к снижению его интенсивности.

Полученные спектроскопические данные можно объяснить, основываясь на представлениях о физическом механизме крейзинга. Существует специфическая форма развития неупругих деформаций в стеклообразных и кристаллизующихся полимерах — полосы сдвига — возникающая при нагружении система прямолинейных трещин шириной порядка 1 мкм, пересекающих образец под углом 45 – 55° к оси растяжения. Полосы сдвига представляют собой места локализации деформаций. Под нагрузкой блоки полимера скользят вдоль них, обуславливая вынужденную высокоэластичность материала. Далее возникает «шейка» — локальное сужение твердого полимерного образца при одноосном растяжении, когда напряжение превышает предел текучести. Материал, переходящий в «шейку», пронизан полосами сдвига и претерпевает необратимые процессы потери устойчивости структуры. Так возникает ориентированное состояние в волокнах с приобретением образцом регулярной структуры.

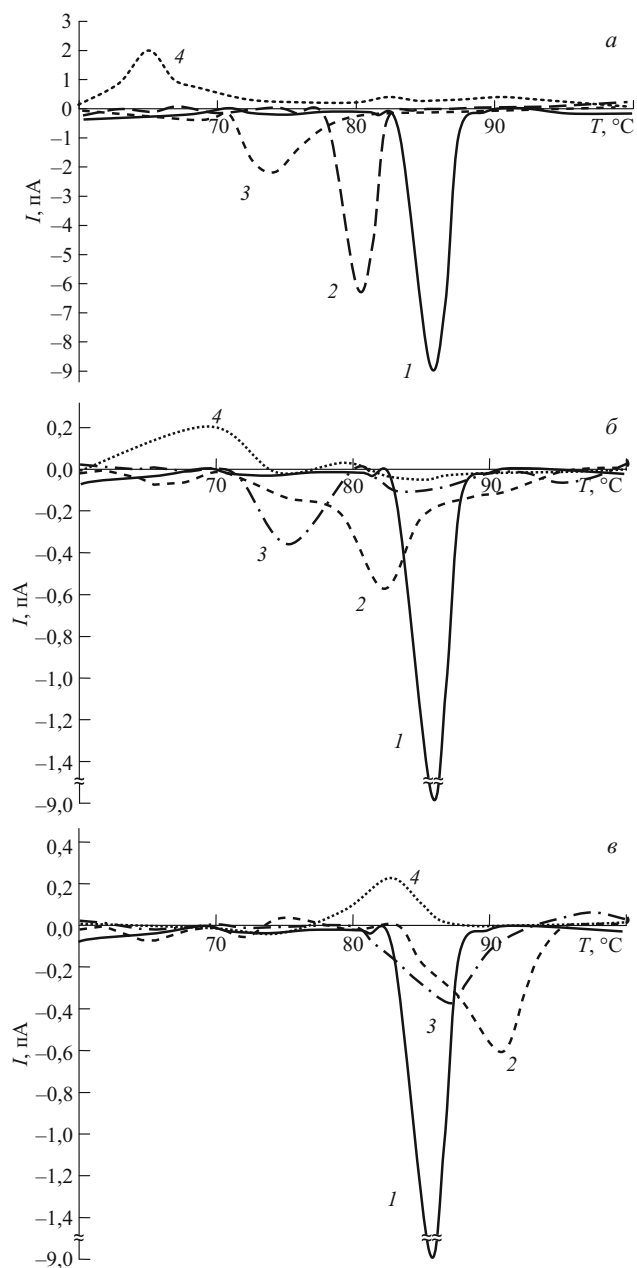
Фибрилла — нитевидная структура, состоящая из кристаллитов и (или) молекулярных цепей, ориенти-

рованных вдоль оси нити (поперечный размер 1 – 10 нм). Часть составляющих ее макромолекул входит в структуру соседних фибрилл, образуя боковые связи. Повторяющийся период d фибрилл кристаллизующихся полимеров на 60 – 80 % образован кристаллитами. Соединяющие их «проходные» макромолекулы образуют аморфную фазу, которая упорядочивается при нагревании, частично входя в структуру кристаллитов.

Таким образом, растяжение образца до предела текучести σ_T (стадия I) обуславливает возникновение крейзов, ориентированных по нормали к оси растяжения. На стадии II новые крейзы не образуются, но длина уже возникших быстро увеличивается. На стадии III происходит уширение крейзов и переход исходной структуры полимера в высокоупорядоченное фибриллярное состояние. Это продолжается до коллапса структуры крейзов и формирования предельно ориентированного состояния материала образца. При коллапсе достигается максимальная степень вытяжки полимерного материала, заметно сокращается поперечное сечение образца, снижаются его пористость и удельная площадь поверхности.

Энергетические характеристики поверхностных явлений, сопровождающих крейзинг, в большой мере определяются свойствами окружающей среды. В этой связи интерес представляет крейзинг в жидкостях. При деформировании полимерного образца в низкомолекулярной жидкости последняя диффундирует в микрополости, адсорбируется на свежесформированных стенках крейзов, заполняет их объем и физико-химически взаимодействует с полимерным материалом в вершине крейза. Результат этого взаимодействия существенно зависит от того, является ли жидкость пластификатором полимера или поверхностно-активной средой, т.е. придает ли она полимеру пластичность и эластичность или снижает его поверхностное натяжение и свободную энергию.

В соответствии с существующими представлениями зафиксированный нами температурный сдвиг максимума характеристического пика ТСТ свидетельствует об изменении термостабильности связанного с ним электретенного заряда, а снижение интенсивности пика — о частичной аннигиляции заряда вследствие изменения структурного состояния полимера из-за предварительной ориентационной вытяжки вплоть до разрушения образца. Можно предположить следующую последовательность процессов, протекающих в исследуемой системе. С увеличением степени вытяжки в волокнах начинается фибриллизация с повышением степени кристалличности. При этом повышается дефектность полимерной матрицы и растет доля аморфной составляющей в объеме волокна. В аморфизированных областях носители заряда обладают большей подвижностью, чем в составе кристаллической фазы, вследствие чего растут вероятности рекомбинации носителей заряда при контакте друг с другом,



ТСТ-спектры ПЭТ-волокон, вытянутых на воздухе (а), в присутствии глицерина (б), в присутствии водно-спиртового раствора триклозана (в): 1 — исходные волокна; 2 — $\epsilon = 2,1$; 3 — $\epsilon = 2,8$; 4 — $\epsilon = 4,3$ (ϵ — степень вытяжки волокна)

аннигиляции заряда при контакте с внешней средой, проникающей в микрообъемы крейзов при фибриллизации, и релаксации его при более низких температурах (но не ниже температуры стеклования как базовой характеристики полимерной матрицы).

Разрушение полимерного волокна, неизбежное при увеличении степени ориентационной вытяжки, ведет к скачкообразной аннигиляции заряда, причем полярные фрагменты при неконтролируемом разрушении фибрилл могут перезарядиться — изменить знак заряда, что выражается в инверсии пика ТСТ.

Вытяжка в глицерине влечет за собой снижение заряда в волокнах в результате действия указанных

факторов и контакта фибриллизующихся волокон с полярными молекулами высоковязкой электропроводящей жидкости («стекание» заряда).

Вытяжка в водно-спиртовом растворе триклозана, кроме перечисленных эффектов, вызывает еще более быстрое «стекание» заряда, затрудняет его переход в аморфизированные области полимера. При этом температурная стабильность изменяется разнонаправленно.

Таким образом, ТТС-методом исследованы физические процессы, происходящие при ориентационной вытяжке ПЭТ-волокон. Установлено, что для каждой стадии крейзинга волокон характерны определенные температурные диапазоны расположения экстремумов на спектрах ТСТ. Очевидно, что на каждой из этих стадий протекают конкурирующие процессы перераспределения и релаксации электрета. Присутствие поверхностно-активных компонентов, стимулирующих крейзинг, приносит дополнительную специфику в эти процессы.

Полученные данные демонстрируют, что термоактивационная токовая спектроскопия может применяться в качестве метода определения стадии крейзинга полимерных волокон, в том числе в условиях практической реализации технологий их модифицирования. С более широкой точки зрения, ТТС может использоваться для оценки любых микродеформационных изменений в структуре полимерных диэлектриков. Справедливо предположить практическую значимость метода при разработке химических волокон со специальными свойствами для компонентов микроэлектронной техники.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гороховатский Ю. А. Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков. — М.: Наука, 1991. — 248 с.
2. Кравцов А. Г. и др. Возможности термоактивационной токовой спектроскопии при изучении электрофизических свойств материалов / Материалы, технологии, инструменты. 2006. Т. 11. № 2. С. 104 – 108.
3. Электреты / Под ред. Г. Сесслер. — М.: Мир, 1983. — 487 с.
4. Пинчук Л. С., Гольдаде В. А. Электретные материалы в машиностроении. — Гомель: Инфотрибо, 1998. — 288 с.
5. Волинский А. Ф., Бакеев Н. Ф. Структурная самоорганизация аморфных полимеров. — М.: Физматлит, 2005. — 232 с.
6. Пинчук Л. С., Гольдаде В. А. Крейзинг в технологии полиэфирных волокон. — Мн: Беларуская навука, 2014. — 177 с.
7. ГОСТ 25209–82. Пластмассы и пленки полимерные. Методы определения поверхностных зарядов электретов. — М.: Госкомитет СССР по стандартам, 1982.
8. Пат. 2210071 РФ, МПК⁷ G 01 N 25/18. Способ проведения термостимулированной токовой спектроскопии диэлектрических материалов / А. Г. Кравцов, В. А. Шаповалов, С. В. Зотов, В. А. Гольдаде; заявитель ИММС НАН Беларуси. — № 2001115134; заявл. 04.06.01; опубл. 10.08.03. Бюл. № 22.
9. Пат. 6171 Респ. Беларусь, МПК⁷ G 01 N 25/00. Способ проведения термостимулированной токовой спектроскопии диэлектрических материалов / А. Г. Кравцов, В. А. Шаповалов, С. В. Зотов; заявитель ИММС НАН Беларуси. — № 20010214; заявл. 06.03.01; опубл. 30.06.04. Бюл. № 2.
10. Кравцов А. Г., Шаповалов В. А., Зотов С. В. О повышении адекватности результатов термостимулированной токовой спектроскопии / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2001. Т. 67. № 12. С. 24 – 28.
11. Гольдаде В. А., Зотов С. В., Овчинников К. В. Деполаризация полиэфирных волокон в процессе ориентационной вытяжки / XIII междунар. конф. «Физика диэлектриков». Материалы конф. — СПб.: Изд. РГПУ им. А. И. Герцена, 2014. С. 254 – 257.

REFERENCES

1. Gorokhovat-skii Yu. A. Termoaktivatsionnaya tokovaya spektroskopiya vysokoomnykh poluprovodnikov i dielektrikov [Thermoactivation current spectroscopy of high-Ohm semiconductors and dielectrics]. — Moscow: Nauka, 1991. — 248 p. [in Russian].
2. Kravtsov A. G. et al. Vozmozhnosti termoaktivatsionnoi tokovoi spektroskopii pri izuchenii elektrofizicheskikh svoystv materialov [The possibilities of thermoactivated current spectroscopy in the study of electrical properties of materials] / Mater. Tekhnol. Instr. 2006. Vol. 11. N 2. P. 104 – 108 [in Russian].
3. Sessler G. (ed.). Élektrety [Electrets]. — Moscow: Mir, 1983. — 487 p. [in Russian].
4. Pinchuk L. S., Gol'dade V. A. Élektretnye materialy v mashinostroenii [Electrets in engineering]. — Gomel': Infotribo, 1998. — 288 p. [in Russian].
5. Volynskii A. F., Bakeev N. F. Strukturnaya samoorganizatsiya amorfnykh polimerov [Structural self-organization of amorphous polymers]. — Moscow: Fizmatlit, 2005. — 232 p. [in Russian].
6. Pinchuk L. S., Gol'dade V. A. Kreizing v tekhnologii poliéfirnykh volokon [Crazing in technology of polyether fibers]. — Minsk: Belaruskaya navuka, 2014. — 177 p. [in Russian].
7. USSR State Standard GOST 25209–82. Plastmassy i plenki polimernye. Metody opredeleniya poverkhnostnykh zaryadov élektretov [Plastics and polymer films. Methods of determination of surface charges of electrets]. — Moscow: Izd. Goskomitet SSSR po standartam, 1982 [in Russian].
8. RF Pat. 2210071, MPK⁷ G 01 N 25/18. Sposob provedeniya termostimulirovannoi tokovoi spektroskopii dielektricheskikh materialov [Method of thermally stimulated current spectroscopy of dielectric materials] / A. G. Kravtsov, V. A. Shapovalov, S. V. Zotov, V. A. Gol'dade; applicant IMMS NAN Belarusi. — N 2001115134; appl. 04.06.01; publ. 10.08.03. Byull. Otkryt. Izobret. N 22 [in Russian].
9. Belarussian Pat. 6171, MPK⁷ G 01 N 25/00. Sposob provedeniya termostimulirovannoi tokovoi spektroskopii dielektricheskikh materialov [Method of thermally stimulated current spectroscopy of dielectric materials] / A. G. Kravtsov, V. A. Shapovalov, S. V. Zotov; applicant IMMS NAN Belarusi. — N 20010214; appl. 06.03.01; publ. 30.06.04. Byull. Otkryt. Izobret. N 2 [in Russian].
10. Kravtsov A. G., Shapovalov V. A., Zotov S. V. O povyshenii adekvatnosti rezul'tatov termostimulirovannoi tokovoi spektroskopii [An increase in the adequacy of thermostimulated current spectroscopy data] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2001. Vol. 67. N 12. P. 24 – 28 [in Russian].
11. Gol'dade V. A., Zotov S. V., Ovchinnikov K. V. Depolarizatsiya poliéfirnykh volokon v protsesse orientatsionnoi vytyazhki [Depolarization of polyether fibers during orientation stretching] / Proc. of the XIII Int. Conf. "Physics of Dielectrics." — St. Petersburg: Izd. RGPU im. A. I. Gertsena, 2014. P. 254 – 257 [in Russian].