

04 Создание центров крейзообразования в полимерных пленках под действием плазмы электрического разряда

© М.А. Курбанов,¹ В.А. Гольдаде,² С.В. Зотов,² И.С. Рамазанова,¹ А.Ф. Нуралиев,¹ Ф.Ф. Яхьяев,¹ У.В. Юсифова,¹ Б.Г. Худаяров¹

¹ Институт физики АН Азербайджана, Az-1143 Баку, Азербайджан

² Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого НАН Беларуси, 246050 Гомель, Беларусь
e-mail: mKurbanov@physics.ab.az

(Поступило в Редакцию 26 октября 2017 г.)

Предложена технология создания центров крейзообразования в полимерах под действием плазмы электрического разряда, рассмотрены вопросы, связанные с методами варьирования геометрических размеров крейзов, а также обсуждены возможности получения наноструктурированных полимеров.

DOI: 10.21883/JTF.2018.07.46165.2530

Введение

Многочисленные эксперименты показали, что в процессе получения полимерных нанокомпозитов основным фактором является обеспечение однородного распределения наночастиц в матрице [1–3], в частности в полимере. Для решения этих задач используют в основном следующие методы: акустический, плазменный, механический, химический [4–9]. В последнее время для получения полимерных нанокомпозитов одной из интенсивно исследуемых технологий является создание крейзов и размещение в них наночастиц [10]. Эта технология имеет как положительные, так и отрицательные стороны.

Положительные стороны:

- формирование однородно распределенных наноразмерных крейзов в полимерной матрице;
- сравнительная простота технологии создания наноразмерных крейзов;
- возможность обеспечить однородность крейзов в процессе регулируемой механической деформации;
- снижение вероятности образования кластеров большого размера в процессе наноструктурирования.

Отрицательные стороны:

- ограниченность возможности варьирования геометрических размеров сформировавшихся крейзов (≤ 10 nm);
- необходимость (в случае размещения в крейзах ультрадисперсных частиц солей металлов) очистки пленки от остатков кислотной природы, образовавшихся в результате восстановительных реакций.

Цель настоящей работы — изучить возможности по регулированию процессов образования крейзов в полимерных пленках применением плазмы электрического разряда.

Методика эксперимента

В качестве исследуемых объектов использованы пленки из полиэтилена (ПЭ) высокой плотности толщиной $75 \mu\text{m}$. Модифицирование пленок осуществляли электрическим разрядом между двумя диэлектрическими пластинами. Расстояние между пластинами варьировали от 0.25 до 2 mm. Длительность модифицирования полимеров составляла 15–120 min. На рис. 1 представлена схема ячейки в системе МДГДМ (металл–диэлектрик–газ–диэлектрик–металл).

В работе [11] для случая однородной модификации полимерного материала в системе МДГДМ показано, что наиболее целесообразно использовать электрический разряд в воздушной среде между диэлектриками. По этой причине в нашей работе мы использовали плазму электрического разряда в воздушном зазоре. Было установлено, что в системе МДГДМ для целенаправленного изменения параметров плазмы электрического газового разряда необходимо варьировать величину зазора, амплитуду приложенного напряжения, а также электрофизические параметры диэлектриков (ϵ , $\text{tg } \delta$, ρ_v).

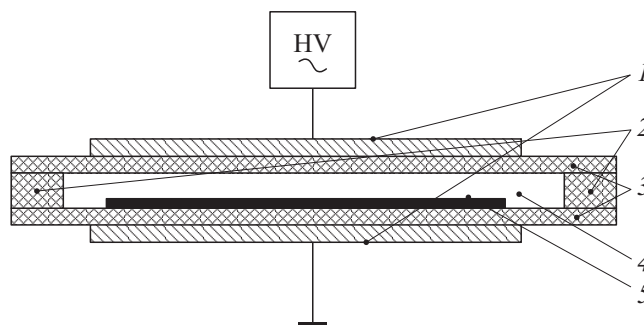


Рис. 1. Схема ячейки МДГДМ системы: 1 — металлические электроды, 2 — регулятор толщины газового промежутка, 3 — диэлектрик, 4 — воздушный зазор, 5 — полимерная пленка.

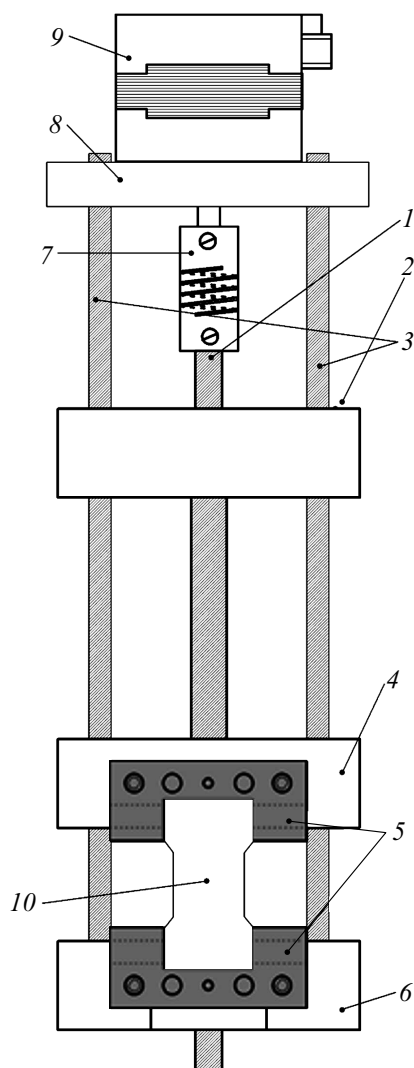


Рис. 2. Установка для растяжения образцов: 1 — винт, 2 — верхний ограничитель, 3 — направляющие, 4 — подвижная каретка, 5 — держатели образца, 6 — нижний ограничитель, 7 — гибкая муфта, 8 — подставка для двигателя, 9 — шаговый двигатель, 10 — полимерная пленка.

В качестве диэлектрического барьера использовали полиэтиленовые пленки. К электродам (диэлектрический анод и катод) прикладывали синусоидальное электрическое напряжение частотой 50 Hz и амплитудой 2–9 kV. Макроскопические параметры газового разряда между диэлектриками (барьерный разряд) изучали с применением вольт-амперной и вольт-кулоновской характеристик [11,12]. Макроскопические параметры разряда определяли на основе синхронно снятых оптической и электрической картин развития разряда [11,13]. Ориентационную вытяжку полимера осуществляли в специальной ячейке с помощью установки, схема которой приведена на рис. 2. Предложенная лабораторная установка может быть использована для формирования крейзов в образцах с небольшими геометрическими

размерами. Скорость растяжения определяется шагом винта.

В качестве исследуемых образцов были использованы пленки из ПЭ. Величину эффективной пористости вычисляли по методике, приведенной в [14]. Пористость в эффективном объеме формировали при следующих технологических режимах:

- образцы пленок длиной 30 mm, шириной 15.5 mm, толщиной 75 μm ;
- через каждые 40% деформации определяли объем образца, и это продолжалось до достижения 240% (40, 80, 120, 160, 200, 240%);
- процесс растяжения проводили в атмосферной среде;
- скорость растяжения составляла 2.5 mm/min.

Величину деформации рассчитывали по формуле

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} \times 100\%,$$

где l — конечная длина, l_0 — начальная длина образца.

Полученные пористые полимерные матрицы характеризовали величиной эффективной объемной пористости W (%). Для этого с помощью оптиметра УЗВ-2 и проектора (увеличение в 8 раз) определяли приращение объемов образцов при их деформировании в изопропанол. Величину эффективной пористости вычисляли по формуле

$$W = \frac{V_k - V_0}{V_k} \times 100\%,$$

где V_0 — начальный объем полимера, V_k — конечный объем полимера. Затем строили зависимость величины эффективной пористости от степени деформации полимера. Приведенные значения W являются усредненными значениями 20–25 измерений.

Предварительная механическая обработка — это исследования по созданию дополнительных центров крейзообразования деформацией, соответствующей пределу текучести полимера, которые были проведены в работе [15].

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 3 приведена зависимость эффективной пористости W (%) исходной пленки ПЭ от степени деформации ε . Зависимость $W = f(\varepsilon)$ изменяется по сложному закону: сначала W растет, достигает максимума, а затем уменьшается и становится отрицательной (т.е. объем образца становится меньше начального объема V_0). Дальнейшая деформация вновь приводит к увеличению W до второго высокого максимума. Такое изменение $W = f(\varepsilon)$, по нашему мнению, связано с наличием двух конкурирующих процессов — образованием крейзов и их коллапсов:

- 1) в области первого и второго максимумов преобладающим является процесс образования крейзов по сравнению с их коллапсом;

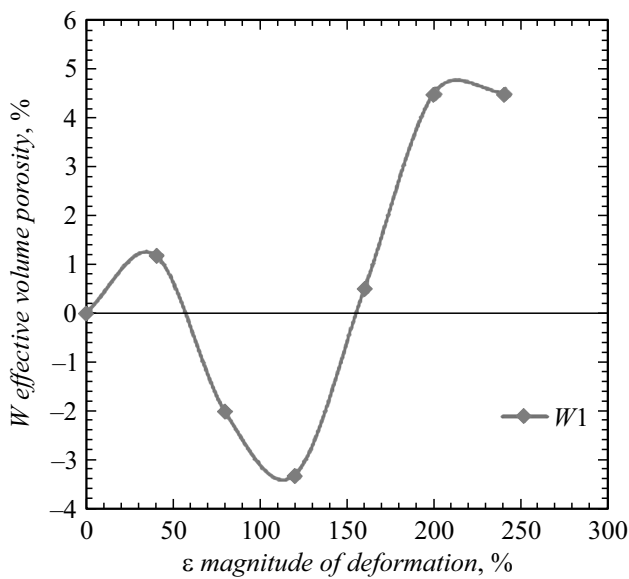


Рис. 3. Зависимость эффективной объемной пористости W (%) пленки ПЭ от величины деформации ε (%) без предварительной обработки.

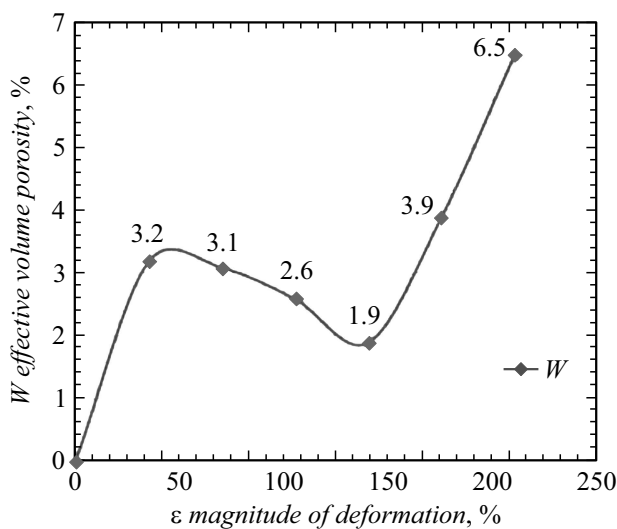


Рис. 4. Зависимость эффективной объемной пористости W (%) от величины деформации ε (%) предварительно механически обработанных образцов.

2) в области минимума преобладающим является процесс коллапса крейзов.

Полагаем, что такой вид функции $W = f(\varepsilon)$ (рис. 3) связан с отсутствием в исследуемой пленке достаточного количества центров крейзообразования, которые могли бы сделать процесс более равномерным, а полученную структуру — более упорядоченной. В связи с этим, основываясь на данных работы [15], обеспечивали зарождение центров крейзообразования путем механического воздействия на образец.

На рис. 4 приведена зависимость $W = f(\varepsilon)$ для предварительно механически обработанных образцов.

Сопоставление рис. 3 и 4 показывает, что предварительная механическая обработка приводит к заметному увеличению эффективной объемной пористости W в пленке ПЭ. Эти результаты показывают, что предварительная механическая обработка позволяет существенно увеличивать концентрацию центров крейзообразования, добиваясь значительно роста W . Впервые нами был предложен более эффективный метод создания центров крейзообразования применением плазмы электрического разряда в воздушном зазоре, ограниченном диэлектриками. На рис. 5 приведена зависимость $W = f(\varepsilon)$ для образцов, предварительно обработанных в плазме электрического разряда.

Из рис. 5 видно, что зависимость $W = f(\varepsilon)$ имеет сложный характер: сначала W резко растет ($\varepsilon = 50\%$), а затем в широком интервале деформации ($\varepsilon = 50\text{--}210\%$) практически не изменяется. Сравнение полученных результатов (рис. 4 и 5) свидетельствует о том, что применение плазменной технологии позволяет инициировать крейзовые центры с высокой концентрацией, что отражается на росте пористости.

Применением электронно-оптического преобразователя (ЭОП) впервые нами было установлено, что электрический разряд в воздушном зазоре между диэлектриками сопровождается возникновением дискретных во времени и пространстве микрозарядов [11,16–20]. Для измерения параметров барьерного разряда (БР) использован метод синхронной регистрации пространственной (электронно-оптическая картина развития канала микрозаряда — ЭОП-грамма (рис. 6, *b*)) и временной (осциллограммы импульса напряжения или тока) картины разряда (рис. 6, *a*) [16,17]. Видно, что каждый разряд сопровождается возникновением дискретных в пространстве и

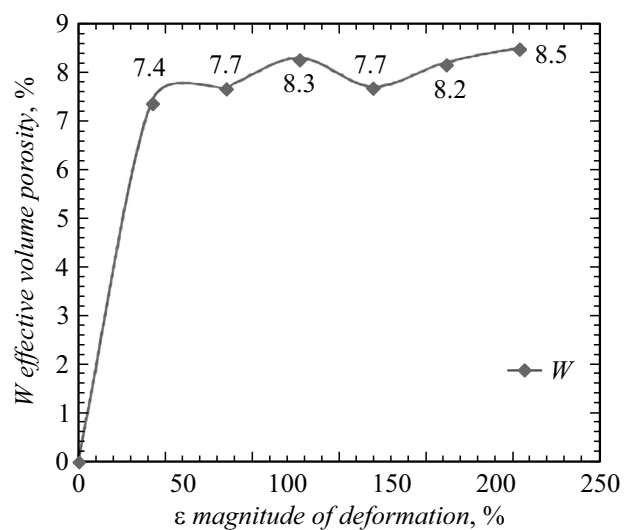


Рис. 5. Зависимость эффективной объемной пористости W (%) от величины деформации ε (%) образцов, предварительно обработанных плазмой электрического разряда.

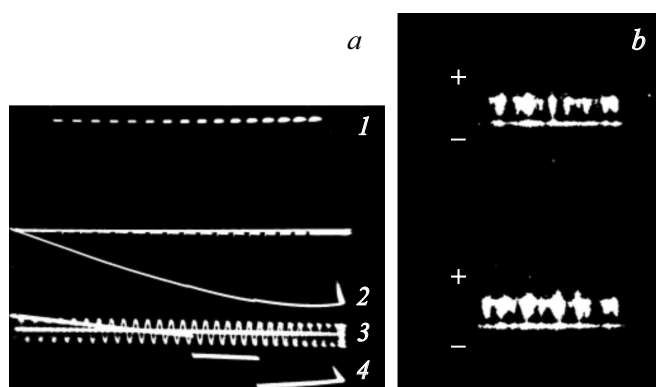


Рис. 6. Синхронно снятые электрические (а) и оптические (b) картины разрядов в воздушной среде: 1 — затворный импульс ЭОП, 2 — изменение напряжения на ячейке, 3 — калибрующее напряжение, 4 — импульсы напряжения в момент возникновения отдельных серий микрозарядов. Расстояние между диэлектрическими анодом и катодом равно 2 mm.

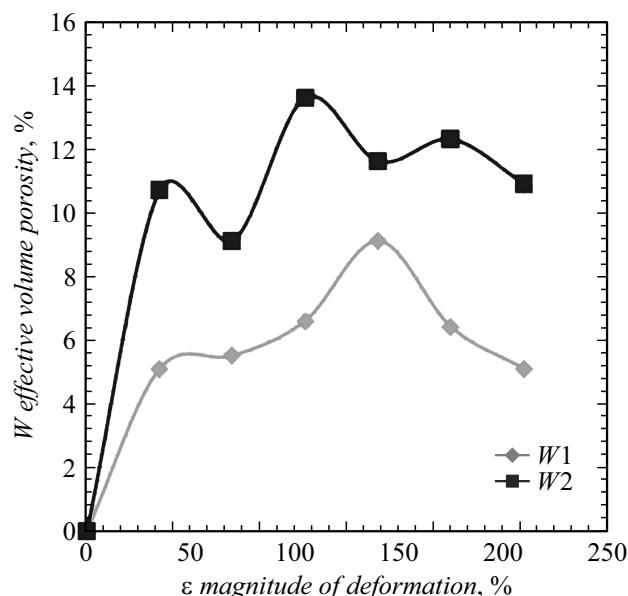


Рис. 7. Зависимость эффективной объемной пористости W (%) от величины деформации ε (%): 1 — плазменные каналы непосредственно контактируют с исследуемой пленкой, 2 — исследуемая пленка защищена от непосредственного контакта с плазменными каналами.

времени микроплазменных каналов. Оптическая картина развития разряда получена применением электронно-оптического преобразователя типа ЛВ-04, разработанного академиком Е.К. Завойским и его школой [13]. Этот эффект, в свою очередь, приводит к заметному увеличению концентрации центров крейзообразования.

Для определения главного действующего фактора в процессе крейзообразования нами были проведены следующие эксперименты:

1) плазменные каналы непосредственно контактируют с поверхностью исследуемой пленки (рис. 7, кривая 1);

2) пленка защищена от непосредственного воздействия плазменных каналов наложением еще одной полиэтиленовой пленки на поверхность исследуемой пленки (рис. 7, кривая 2).

На рис. 7 сопоставлены зависимости $W = f(\varepsilon)$ для двух вышеуказанных условий крейзообразования. Зависимость $W = f(\varepsilon)$ является усредненным результатом пяти опытов. Полученные результаты показывают, что непосредственное контактирование плазменных каналов с поверхностью исследуемых пленок приводит к заметному изменению концентрации центров крейзообразования по сравнению с вариантом, где непосредственный контакт отсутствует, т.е. данный образец подвергается только действию излучения канала микрозарядов.

Таким образом, разработанная нами технология позволяет в первом приближении выделить роль электронно-ионной бомбардировки и разрядного излучения в процессе крейзообразования.

Заключение

1. Полагаем, что плазменной обработкой можно создать равномерно распределенные центры крейзообразования в полимерах.

2. В перспективе, регулируя энергетические параметры каналов электрического разряда (переносимый заряд и мощность плазменных каналов), можно варьировать геометрические размеры и плотность центров крейзообразования.

Список литературы

- [1] Гусев А.И. Наноматериалы, структуры и технологии. М.: Физматлит, 2009. 414 с.
- [2] Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 672 с.
- [3] Чвалун С.Н. // Полимерные нанокомпозиты. Природа, 2000. № 7. С. 22–30.
- [4] Перепечко И.И. Акустические методы исследования полимеров. 1973. 296 с.
- [5] Волынский А.А., Бакеев Н.Ф. Структурная самоорганизация аморфных полимеров. М.: Физматлит, 2005. 232 с.
- [6] Гольдаде В.А., Зотов С.В., Овчинников К.В., Курбанов М.А., Байрамов А.А., Нуралиев А.Ф. // Материалы, технологии, инструменты. 2015. Т. 20. № 21. С. 82–86.
- [7] Гольдаде В.А., Зотов С.В., Овчинников К.В., Курбанов М.А., Рамазанова И.С., Яхьяев Ф.Ф., Нуралиев А.Ф. // Вестник Технологического ун-та. 2016. Т. 19. № 13. С. 20–27.
- [8] Адаменко Н.А., Казуров А.В., Фетисов А.В., Агафонова Г.В. // Статьи. Российские нанотехнологии. 2009. Т. 4. № 1–2. С. 137–144.
- [9] Чвалун С.Н., Новокионова Л.А., Коробко А.П., Бревнов П.Н. // РХЖ. 2008. Т. LII. № 5. С. 52–57.
- [10] Автореф. канд. дис. Полянская В.В. Органо-неорганические нанокомпозиты на основе оксидов металлов и полиолефинов, деформированных по механизму крейзинга. Москва, 2015. 154 с.

- [11] Автореф. канд. дис. Курбанов М.А. Электрический разряд в воздушном зазоре, ограниченном диэлектриками. Баку, 1974. 153 с.
- [12] Лукин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н. Физическая химия озона. М.: Изд-во. МГУ, 1998.
- [13] Щелев М. // Оптоэлектронные приборы. Фотоника. 2014. Т. 45. № 3. С. 86.
- [14] Никонорова Н.И., Трофимчук Е.С., Семенова Е.В., Во-лынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // ВМС. Сер. А. Т. 42. № 8. С. 1298–1306.
- [15] Волынский А.Л., Микушев А.Е., Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф. // РХЖ. 2005. Т. XLIX. № 6. С. 118–128.
- [16] Автореф. канд. дис. Курбанов М.А. Электретный, пьезо-, пироэлектрический, варисторный и позисторный эффекты в полимерных композиционных диэлектриках. 1985. Баку. 477 с.
- [17] Багиров М.А., Нуралиев Н.Э., Курбанов М.А. // ЖТФ. 1972. Вып. 3. С. 629.
- [18] Багиров М.А., Бурзиев К.С., Курбанов М.А. // ЖТФ. 1979. Т. 49. Вып. 2. С. 30.
- [19] Багиров М.А., Курбанов М.А., Шкилев А.В. // ЖТФ. 1971. Т. 41. Вып. 6. С. 25.
- [20] Багиров М.А., Малин В.П., Абасов С.А. Электрическое старение твердых диэлектриков. Баку: Азерб. гос. изд-во. 1987.