

УДК 541.64:539.2:547.458.81

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ И ВНЕШНИХ ФАКТОРОВ НА ПРОВОДИМОСТЬ ХЛОПКОВЫХ ВОЛОКОН

© 1998 г. М. Шерматов, Ш. Шерматов, Ш. Туйчиев

Таджикский государственный университет
734025 Душанбе, пр. Рудаки, 17

Поступила в редакцию 16.05.96 г.
Принята в печать 03.07.97 г.

Методами рентгенографии и электрофизики изучено влияние структуры и внешних факторов (температуры, очистки, облучения) на электропроводность хлопковых волокон различных сортов и степеней зрелости. Показано, что с ростом степени зрелости хлопковых волокон их проводимость изменяется экстремально. Удаление примесей, воздействие γ - и УФ-облучения сопровождается увеличением электропроводности образцов. Для хлопковых волокон определены области примесной и собственной проводимости, их энергии активации и температуры изменения типа проводимости.

Хлопковые волокна остаются малоизученными объектами в отношении исследования их электрических свойств. Хорошо известно, что электропроводность полимеров существенно зависит от их химического строения, морфологии, термо-механической предыстории, облучения, модификации и т.п. [1–7]. Подобные комплексные исследования для природных полимеров отсутствуют. Поэтому цель настоящей работы заключается в изучении влияния структуры и внешних факторов (температуры, степени очистки, облучения) на проводимость хлопковых волокон.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали пучки (массой 3 мг) из выпрямленных параллельно уложенных и неочищенных хлопковых волокон сортов 5904-И, 5595-В, 108-Ф, Ташкент-6, Киргизия-3 различной степени зрелости. Поскольку наблюдаемые изменения в структуре и характере проводимости для всех сортов хлопковых волокон оказались идентичными, остановимся на обобщении результатов исследований, выполненных на волокнах сортов 5904-И и Киргизия-3.

Электропроводность I образцов определяли согласно методике [8]. Для измерения температурной зависимости проводимости образцы нагревали в интервале 20–300°C и одновременно регистрировали изменение силы тока $I(T)$ в цепи; рабочее напряжение $U = 300$ В сохраняли неизменным в процессе опыта. Зависимости $I(T)$ построены на основе статистической обработки результатов измерений на пяти–шести образцах, погрешность опытов не превышала 5%. Хлопковые волокна очищали от примесей на виброустановке

в мыльном растворе, затем образцы промывали в дистиллированной воде и высушивали при 20°C.

УФ-облучение неочищенных зрелых хлопковых волокон (60 суток от начала цветения) проводили полным спектром лампы ПРК-4, расстояние источник–образец составляло 45 см, время облучения t варьировали в пределах 0–10 ч.

Образцы облучали γ -лучами на установке РХМ-20 от источника излучения ^{60}Co , дозу облучения D изменяли в интервале 0– 10^6 Гр. В некоторых случаях для увеличения проводимости хлопковые волокна пропитывали 10%-ным спиртовым раствором йода при 20°C и после сушки измеряли их электропроводность.

Рентгенографические исследования проводили на установке ДРОН-2 с использованием CuK_α -излучения, фильтрованного никелем. По полуширине азимутального распределения интенсивности экваториальных рефлексов определяли ориентацию кристаллитов β , а по радиальной полуширине распределения интенсивности меридиональных и экваториальных рефлексов оценивали продольные h_k и поперечные L_k размеры кристаллитов; по соотношению интенсивности кристаллических пиков и аморфного гало определяли степень кристалличности C_k образцов [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Влияние степени зрелости на структуру и проводимость

На рис. 1 представлены температурные зависимости силы тока $I(T)$ для хлопковых волокон сорта 5904-И. Как видно, отчетливо наблюдаются два участка, в которых характер изменения тока различается: участок I – медленный рост $I(T)$ в

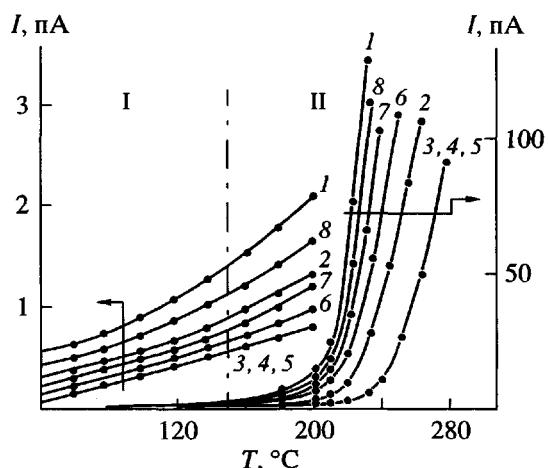


Рис. 1. Температурные изменения силы тока $I(T)$ для хлопковых волокон с различной степенью зрелости $t = 10(1), 20(2), 30(3), 40(4), 50(5), 60(6), 70(7)$ и 80 суток (8).

интервале $20\text{--}150^\circ\text{C}$; участок II – сильное нарастание $I(T)$ в области $150\text{--}300^\circ\text{C}$ (из-за большого возрастания тока в цепи на кривых $I(T)$ приведены его значения только при $150\text{--}250^\circ\text{C}$). Если построить изотермы тока на этих двух участках, то на зависимости силы тока от степени зрелости t хлопковых волокон $I(t)$ наблюдаются три участка: участок I – уменьшение $I(t)$ в пределах $t = 0\text{--}20$ суток от начала цветения; участок II – практическая неизменность $I(t)$ в интервале $20\text{--}60$ суток; участок III – увеличение $I(t)$ при $t > 60$ суток.

Чтобы выявить корреляцию между структурой и электропроводностью, были изучены структурные изменения в хлопковых волокнах с различными t . Исследования показали, что на ранних стадиях зрелости (t до 15 суток) на рентгенограммах неочищенных хлопковых волокон наблюдается кольцевое аморфное гало. После суточной выдержки в 1%-ном растворе NaOH и промывке в дистиллированной воде, а затем сушки при 20°C на рентгенограммах образцов обнаруживаются резкие кольцевые рефлексы, присущие неориентированным системам. Как показано в работе [7], эта структура соответствует кристаллической модификации целлюлозы III. С ростом t (20–50 суток) возникает кристаллическая модификация целлюлозы I, наблюдается увеличение C_k , улучшение ориентации, т.е. уменьшение β при постоянстве h_k и L_k кристаллитов (рис. 2). Полученные результаты хорошо согласуются с данными [9]. При $t > 60$ суток под воздействием климатических факторов (естественной радиации, температуры и др.) происходит некоторое ухудшение структуры, выражаящейся в частичном снижении C_k [9].

Из рис. 1 видно, что кривые $I(T)$ описываются уравнением типа Аррениуса: $I = I_0 \exp(-\Delta U/kT)$, где T – абсолютная температура, k – постоянная Больцмана, ΔU – энергия активации проводимости. Если представить кривые $I(T)$ в полулогарифмических координатах $\lg I = f(1/T)$, то получаются прямые линии с ярко выраженным изломом, так что для участков I и II можно определить величины ΔU_1 и ΔU_2 , а по точке излома T_n – температуру, при которой происходит изменение типа проводимости.

Согласно общепринятым представлениям, электрическая проводимость полимеров обусловлена в основном подвижностью ионогенных участков макромолекул и ионов ионородных примесей [1–5]. Из рис. 1 видно, что температура на участке I несколько ниже, чем температура стеклования T_c целлюлозы ($T_c \approx 170^\circ\text{C}$), поэтому в указанном интервале температур недостаточно ярко проявляется подвижность макромолекул и ее кинетических единиц, и проводимость, по-видимому, в большей степени связана с движением ионов примесей. На участке II с увеличением температуры, во-первых, возрастает сегментальная подвижность макромолекул, снижается энергия активации переноса носителей тока; во-вторых, при $T > 150^\circ\text{C}$ начинают интенсивно проявляться термоокислительные процессы, охватывающие цепи в аморфных и кристаллических областях полимера. При этом порождается большое количество ионогенных фрагментов, свободных носителей (ионов и электронов), приводящих к резкому росту проводимости. На основе этих представлений можно объяснить причину изменения $I(t)$ хлопковых волокон. На ранних стадиях биосинтеза (до 10 суток) материал находится в аморфном неориентированном состоянии и характеризуется наличием значительного количества молекулярных контактов, обеспечивающих сравнительно высокую электропроводность. При $t = 20\text{--}80$ суток развитие кристаллизационных процессов, улучшение ориентации β и увеличение C_k , затем их неизменность, а в дальнейшем частичное падение C_k обусловливают вначале уменьшение, затем практическое постоянство и в последующем увеличение проводимости и T_n соответственно.

Более убедительное и аргументированное объяснение электропроводности хлопковых волокон можно дать при анализе результатов исследований с позиций зонного и перескокового механизмов проводимости. Тогда величины ΔU_1 и ΔU_2 будут означать ширину запрещенных зон; примесные уровни располагаются на поверхности заполненной валентной зоны, и энергетическая щель характеризуется меньшим значением энергии. С повышением температуры происходит переброс носителей с валентной зоны в примесные, и проводимость обусловлена подвижностью носителей положительного знака. Как

показали проведенные исследования, при переходе из области I в область II знак термо-ЭДС меняется из положительного в отрицательное. Дальнейшее повышение температуры в интервале 150–300°C интенсифицирует процесс переброса носителей из валентной и примесной зоны в зону проводимости; при этом возрастают как концентрация, так и подвижность носителей. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в природных полимерах структура запрещенной зоны является довольно сложной и она может изменяться при биосинтезе и под влиянием других воздействий. Действительно, при биосинтезе хлопка наблюдаются симбатные изменения ΔU_1 и ΔU_2 ; с ростом $\tau \Delta U_1$ увеличивается с 0.24 до 0.32 эВ и затем практически остается неизменной; аналогично изменяется ΔU_2 , значение которой варьируется от 1.28 до 1.45 эВ.

Влияние очистки на проводимость

Как известно, хлопковое волокно состоит из чистой целлюлозы (~95%) и сопутствующей ей низко- и высокомолекулярных органических и неорганических примесей (~5%), которые играют роль не только носителей тока, но и стабилизаторов, предохраняющих полимер от влияния внешних климатических факторов. Следовательно, удаление примесей должно определенным образом отражаться на проводимости хлопковых волокон.

На рис. 3 приведены зависимости $I(T)$ для исходного неочищенного зрелого (кривая 1) и очищенного хлопкового волокна (кривая 2). Следует заметить, что для усиления эффекта проводимости оба типа образцов предварительно были подвергнуты пропитке 10%-ным раствором йода, затем после сушки измеряли зависимости $I(T)$ в интервале 50–250°C. Как видно из рисунка, кривая 2 заметно смещена в область низких температур по сравнению с кривой 1, т.е. проводимость очищенного образца выше по сравнению с исходным и неочищенным.

Зависимости $I(T)$ описываются экспоненциальным законом; представление $I(T)$ в координатах $\lg I = f(1/T)$ позволило установить наличие примесной и собственной проводимости, определить величины T_n , ΔU_1 и ΔU_2 . Для исходного неочищенного образца – $T_n = 180^\circ\text{C}$, $\Delta U_1 = 0.30 \pm 0.02$ эВ, $\Delta U_2 = 1.40 \pm 0.02$ эВ; для очищенного – $T_n = 110^\circ\text{C}$, $\Delta U_1 = 0.30 \pm 0.02$ эВ, $\Delta U_2 = 0.70 \pm 0.02$ эВ. Из этих данных следует, что удаление примесей оказывает влияние на энергетическую структуру запрещенной зоны, вызывая уменьшение величины энергетического барьера переброса носителей. Сравнительно высокая проводимость очищенной целлюлозы обусловлена тем, что “вымывание” примесей оголяет ранее экранированные слабые

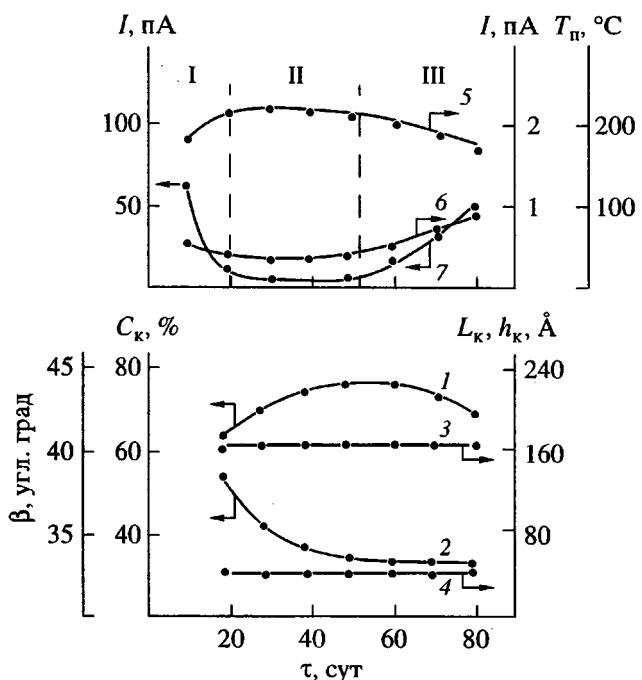


Рис. 2. Изменение структурных характеристик и параметров проводимости хлопковых волокон при биосинтезе. 1 – степень кристалличности, C_k ; 2 – степень ориентации β (рефлекс 002); 3 – продольный размер кристаллита h_k (рефлекс 040); 4 – поперечный размер кристаллита L_k (рефлекс 002); 5 – температура изменения типа проводимости T_n ; 6 – изотерма тока $I(t)$ на участке I рис. 1 при 100°C; 7 – изотерма тока $I(t)$ на участке II рис. 1 при 220°C.

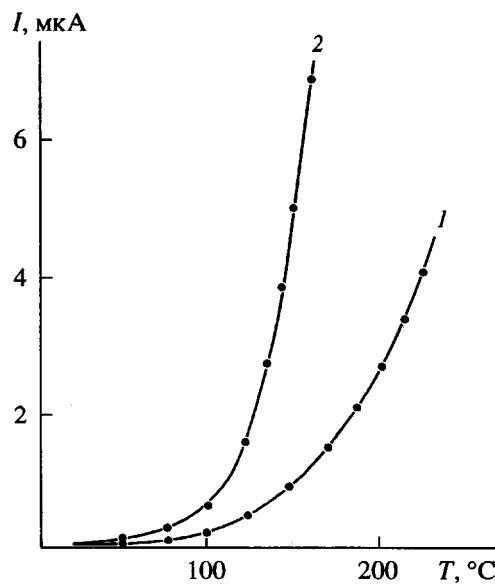


Рис. 3. Температурные изменения силы тока $I(T)$ для зрелых неочищенных (1) и очищенных (2) хлопковых волокон.

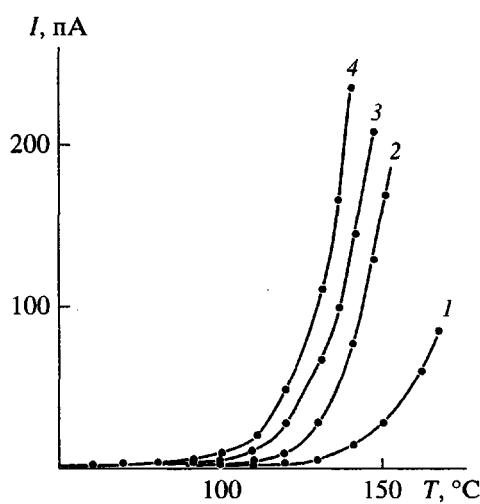


Рис. 4. Температурные изменения силы тока $I(T)$ для γ -облученных неочищенных зрелых хлопковых волокон. $D = 0$ (1), 10^4 (2), 10^5 (3) и 10^6 Гр (4).

связи (которые встречаются в цепи через каждые 500 глюкозных остатков [10]) и повышает чувствительность целлюлозы к термо- и фотоокислению. Эти процессы, по-видимому, начинают проявляться при низких температурах (100°C). С увеличением температуры в первую очередь разрушаются слабые связи, возникающие при этом радикалы инициируют развитие ветви окислительных процессов, которые сопровождаются порождением большого количества ионогенных фрагментов и других типов носителей, обуславливающих рост проводимости полимера.

Влияние УФ- и γ -облучения на проводимость

Воздействие проникающей радиации на хлопковое волокно сопровождается деструкционными процессами. При больших временах УФ-облучения t , дозах γ -излучения D происходит снижение C_k образца [11–13], а при фотолизе и радиолизе наблюдается расщепление ацетильных и гидроксильных групп с образованием сопряженных связей [13–15], а также возникновением различных типов носителей, которые обеспечивают более высокую электропроводность системы [1, 4, 5, 16].

На рис. 4 приведены кривые $I(T)$ неочищенного зрелого хлопкового волокна при γ -облучении. Необходимо отметить, что γ - и УФ-облучение приводят к совершенно идентичным эффектам в характере проводимости хлопковых волокон; с увеличением t и D происходит смещение кривых $I(T)$ облученных образцов в сторону более низких температур по сравнению с необлученными волокнами. Как видно из рис. 4, рост t и D сопровождается возрастанием электропроводности и сни-

жением T_n (с 200 до 120°C); при этом ΔU_1 остается практически постоянной (0.30 эВ), но заметна тенденция уменьшения ΔU_2 (с 1.40 до 1.00 эВ). Падение C_k хлопкового волокна и его аморфизация, появление сопряженных связей при облучении благоприятствуют увеличению молекулярных контактов, перескокам носителей из одной области полисопряжения в другое, повышение концентрации и подвижности носителей приводят к повышению проводимости. По-видимому, при облучении изменяется структура запрещенной зоны, т.е. в ней возникают дополнительные примесные уровни, которые уменьшают ширину энергетической щели. С увеличением t и D концентрация носителей на этих уровнях растет, и при повышении температуры происходит переброс носителей из них в зону проводимости, что способствует возрастанию электропроводности. Для облученных образцов из хлопка в интервале 220 – 300°C кривые $I(T)$ достигают стадии насыщения. Это может быть связано с тем, что при облучении образуются отщепленный свободный кислород и карбоксильные группы вследствие распада гидроксильных и ацетильных групп, которые являются электроноакцепторами [4]; по-видимому, их уровни располагаются в запрещенной зоне и играют роль ловушек зарядов, способствуя процессу рекомбинации носителей и установлению состояния их динамического равновесия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Сажин Б.И., Лобанов А.М., Романовская О.С., Эйдельманн М.П., Койков С.Н., Шуваев В.П., Борисова М.Э. Электрические свойства полимеров. Л.: Химия, 1986.
- Гуль В.Е., Шенфиль Л.З. Электропроводящие полимерные композиции. М.: Химия, 1984.
- Сажин Б.И. Электропроводность полимеров. М.; Л.: Химия, 1965.
- Дулов А.А., Слинкин А.А. Органические полупроводники. М.: Наука, 1970.
- Тугов И.И., Кострыкина Г.И. Физика и химия полимеров. М.: Химия, 1989.
- Казанский В.В. Электрические свойства хлопка. Ташкент: Фан, 1986.
- Туйчиев Ш., Гинзбург Б.М., Кузнецова А.М., Лаврентьев В.В. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 11. С. 827.
- Актуальные вопросы физики. Сб. статей Худжандского гос. ун-та. 1992. С. 73.
- Мухаммадиева А.М. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Душанбе: Таджикский гос. ун-т, 1973.
- Гесс К. Химия целлюлозы и ее спутников. Л.: Госхимиздат, 1934.

11. Султанов Н., Низомиддинов С.Н., Туйчиев Ш., Нарзуллаев Б.Н. // Механика полимеров. 1974. № 6. С. 1113.
12. Кузнецова А.М. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Ташкент: НИИХТИЦ, 1985.
13. Бовей Ф. Действие ионизирующих излучений на природные и синтетические полимеры. М.: Изд-во иностр. лит., 1959.
14. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. М.: Мир, 1967.
15. Жбанков Р.Г., Марупов Р.М., Иванова Н.В., Шишко А.М. Спектроскопия хлопка. М.: Наука, 1976.
16. Шерматов М., Туйчиев Ш. // Высокомолек. соед. Б. 1994. Т. 36. № 6. С. 1016.

Effect of Structural and External Factors on Conductivity of Cotton Fibers

M. Shermatov, Sh. Shermatov, and Sh. Tuichiev

*Department of Physics, Tajik State University,
pr. Rudaki 17, Dushanbe, 734025 Tajikistan*

Abstract—The effects of structural and external (temperature, purity, irradiation) factors on the electric conductivity of cotton fibers of various grades and degrees of maturity was studied by X-ray diffraction and electrophysical methods. The conductivity exhibits extremal dependence on the degree of maturity. Removal of impurities and the exposure to γ and UV radiation increases the conductivity of fiber samples. The domains of extrinsic (impurity) and intrinsic conductivity were established and the values of activation energy and the temperature of change in the type of conductivity were determined.