

УДК 541.64:532(893+135)

## ЭНЕРГИИ И ОБЪЕМЫ АКТИВАЦИИ ПЛАСТИЧЕСКОГО ТЕЧЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

*Жорин В. А., Усиченко В. М., Будницкий Ю. М.,  
Акутин М. С., Ениколопян Н. С.*

Исследовали пластическое течение полиэтилена, полипропилена, поливинилцлогексана, полиметилметакрилата, полиакриламида при давлениях 300–8000 МПа, инициированное сдвиговыми деформациями, на аппаратуре типа наковален при температурах 20–120°. На основе зависимостей напряжения сдвига от скорости поворота наковален и температуры рассчитаны энергии и объемы активации пластического течения для выбранных полимеров. Зависимости напряжения сдвига от скорости поворота наковален сравнивали с аналогичными зависимостями для низкомолекулярных веществ – металлов и молекулярных кристаллов.

Пластическое течение полимеров, инициированное сдвиговыми деформациями в условиях высоких давлений, исследовано в ряде работ. Так, в работах [1, 2] на примере ПЭ и сополимеров этилена и тетрафторэтилена исследовали зависимости напряжения сдвига от давления в диапазоне 0–300 МПа. Было показано, что в выбранном диапазоне давлений напряжение сдвига для ПЭ после перехода от поверхностного скольжения к пластическому течению линейно возрастает с увеличением давления. Пластическое течение полимеров при высоком давлении сопровождается деструкцией [3, 4]. Однако, как было показано в работе [5], напряжение сдвига в случае ПЭ и ПП не зависит от ММ полимера. Структурные изменения в полиолефинах при воздействии высоких давлений и деформаций сдвига исследованы в работе [4].

Исследование смесей порошков ПЭ и дейтерированного ПЭ после воздействия высоких давлений и сдвиговых деформаций показало, что в первоначально гетерогенной смеси происходит образование сокристаллов [6], которое свидетельствует о протекании интенсивных процессов смешения полимеров. В работах [7, 8] сообщалось о том, что полимерные смеси после воздействия высоких давлений и сдвиговых деформаций становились однородными по аморфной фазе. Выбранные полимерные пары считались термодинамически несовместимыми.

Перечисленные экспериментальные результаты свидетельствуют о необычности процессов, протекающих в полимерах при пластическом течении в условиях высоких давлений. В этой связи возникает необходимость четкого понимания механизма тех процессов, которые приводят к столь необычным результатам.

Первостепенное значение для понимания механизма пластического течения полимеров имеют величины энергии и объема активации процесса. Однако до сих пор такие данные для пластического течения полимеров, инициируемого сдвиговыми деформациями при высоких давлениях, получены не были.

Цель данной работы — измерение энергии активации и активационных объемов пластического течения ряда полимеров при высоких давлениях.

Воздействию высоких давлений и сдвиговых деформаций были подвергнуты ПЭ низкой плотности, ПП, поливинилцлогексан (ПВЦГ), ПММА, полиакриламид (ПАА). Наряду с указанными полимерами исследовали также и низкомолекулярные вещества: феррапен, малеиновую, янтарную и адипиновую кислоты, олово, свинец, цинк. Работу проводили на аппаратуре типа наковален Бриджмена, описанной в работе [9], при температурах от 20 до 120° в диапазоне давлений 300–8000 МПа.

В работе [5] напряжения сдвига полиолефинов исследовали при давлениях выше 2000 МПа. В то же время образование смеси полимеров однородной по аморфной фазе наблюдали и при 500 МПа. Таким образом, возникает необходимость исследовать подробно поведение полимеров в диапазоне давлений 300—500 МПа и выше.

Зависимости напряжения сдвига от давления для ПЭ, ПП, ПВЦГ, полученные при давлениях от 300 до 2000 МПа, показаны на рис. 1. Видно, что в диапазонах 2000—8000 МПа [5] и 300—20000 МПа [2] исследуемые зависимости имеют линейный вид. Значения коэффициента  $\mu$  в уравнении  $\tau^* = \tau_0 + \mu P$ , описывающим увеличение напряжения сдвига  $\tau^*$

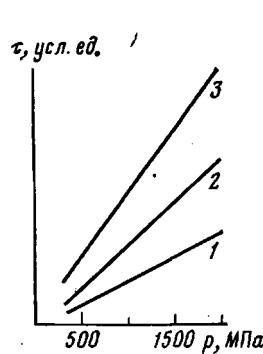


Рис. 1

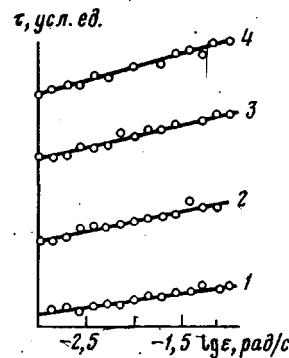


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость напряжения сдвига от давления: 1 — ПЭ, 2 — ПП, 3 — ПВЦГ

Рис. 2. Зависимость напряжения сдвига от скорости поворота наковален для ПП при давлениях 500 (1), 1000 (2), 1500 (3), 2000 МПа (4)

от давления  $p$ , представлены ниже и сравниваются со значениями, полученными в опытах по растяжению [10].

| Полимер                        | ПЭ    | ПП    | ПВЦГ  |
|--------------------------------|-------|-------|-------|
| $\mu$ (лит. данные)            | 0,049 | 0,114 | —     |
| $\mu$ (при $p=2000$ —8000 МПа) | 0,024 | 0,276 | 0,428 |
| $\mu$ (при $p=300$ —2000 МПа)  | 0,052 | 0,120 | 0,170 |

Для определения энергии и объемов активации может быть использовано следующее выражение:

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 e^{-(\Delta H - \tau V)/kT},$$

где  $\dot{\epsilon}$  — скорость деформирования, в нашем случае равная скорости поворота наковален;  $\Delta H$  — энталпия активации;  $V$  — объем активации пластического течения;  $\tau$  — внешнее напряжение, равное измеряемой величине предела текучести;  $\Delta H = E + p\Delta V$ , где  $E$  — энергия активации,  $p$  — внешнее давление,  $\Delta V$  — активационный объем.

Для расчета по приведенной формуле были получены зависимости  $\tau(\lg \dot{\epsilon})$  и  $\tau(T)$  при давлениях до 2000 МПа. Типичные зависимости показаны на рис. 2—4 на примере ПП. Для всех выбранных полимеров угол наклона зависимости  $\tau(\lg \dot{\epsilon})$  при давлениях до 2000 МПа увеличивается при повышении давления. В то же время в диапазоне давлений 2000—8000 МПа вырождаются зависимости  $\tau(\lg \dot{\epsilon})$  в случае ПЭ и ПВЦГ [5]. Аналогичное поведение наблюдали в данной работе и для ПП. Вырождение зависимостей  $\tau(\lg \dot{\epsilon})$  происходит при давлениях 5000—6000 МПа. В работе [5] высказано предположение о том, что пластическое течение полимеров осуществляется на надмолекулярном уровне, однако вопрос о величине надмолекулярных образований, участвующих в течении, не обсуждали.

Представляет интерес сравнение зависимостей  $\tau(\lg \dot{\epsilon})$  для полимеров и аналогичных зависимостей для кристаллических низкомолекулярных веществ. На рис. 3 приведены зависимости  $\tau(\lg \dot{\epsilon})$  для низкомолекулярных

органических веществ и металлов. При давлении 2000 МПа полученные зависимости имеют вырожденный характер. Пластическое течение в низкомолекулярных кристаллических веществах осуществляется за счет движения дислокаций, т. е. осуществляется через мелкомасштабное движение. Проведенное сравнение поведения полимеров и низкомолекулярных кристаллических веществ позволяет предположить, что вырождение зависимостей  $\tau(\lg \dot{\epsilon})$  для полимеров свидетельствует об изменении характера

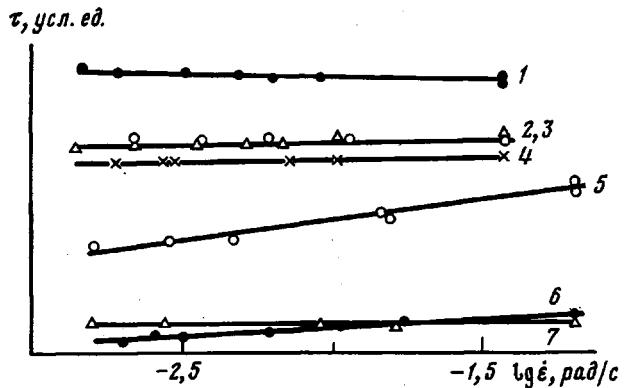


Рис. 3. Зависимость напряжения сдвига от скорости поворота наковален для низкомолекулярных веществ: 1 — ферроцен, 2 — малеиновая кислота, 3 — янтарная кислота, 4 — адипиновая кислота, 5 — цинк, 6 — олово, 7 — свинец

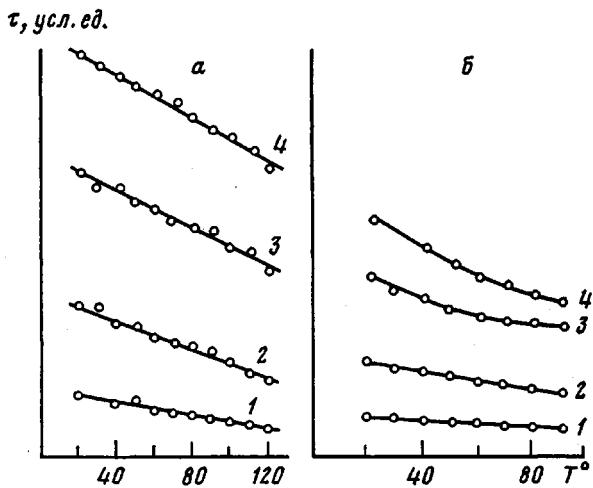


Рис. 4. Зависимость напряжения сдвига от температуры для ПП (а) и ПЭ (б) при 500 (1), 1000 (2), 1500 (3), 2000 МПа (4)

пластического течения по мере увеличения давления. Возможно, что при высоких давлениях (выше 5000—6000 МПа) пластическое течение осуществляется через движение малых участков макромолекулы.

На рис. 4, а показаны зависимости  $\tau(T)$  при различных давлениях для ПП. Аналогичный вид имеют зависимости для ПВЦГ, ПАА, ПММА. В то же время зависимости для ПЭ отличаются от ПП и других полимеров (рис. 4, б): при давлении 500 МПа зависимость носит вырожденный характер, а при более высоких давлениях угол наклона зависимостей к оси абсцисс увеличивается и при давлении 1500 МПа и выше наклон начального участка всех зависимостей для ПЭ не отличается от наклона для других полимеров.

Наблюдаемые различия в поведении зависимостей  $\tau(T)$  могут быть связаны с различными температурами стеклования  $T_c$  выбранных полимеров; для ПАА и ПВЦГ  $T_c$  равны соответственно  $\approx 200$  [11] и  $260^\circ$ , т. е.

даже при максимальных температурах эксперимента полимеры находятся в стеклообразном состоянии. В случае ПЭ увеличение температуры плавления  $T_{\text{пл}}$  составляет  $18 \cdot 10^{-2}$  град/МПа [12], а для изменения  $T_c$  данные неизвестны. Полученные экспериментальные зависимости изменения предела текучести от температуры при разных давлениях позволяют оценить увеличение  $T_c$  с ростом давления для ПЭ.

Оценка основывается на предположении, что в высокоэластическом состоянии зависимости  $\tau(T)$  имеют вырожденный характер, а в стеклообразном состоянии напряжение сдвига линейно падает с ростом температуры. При 5000 МПа зависимости  $\tau(T)$  для ПЭ носят вырожденный характер, а значит, эксперимент проводили при температуре выше  $T_c$ , следовательно,  $\Delta T_c/\Delta p$  меньше  $14 \cdot 10^{-2}$  град/МПа. При 1000 МПа на зависимости  $\tau(T)$  появляется небольшой наклон, при этом  $\Delta T_c/\Delta p$  составляет  $\sim 9 \cdot 10^{-2}$  град/МПа. При давлении 1500 МПа перегиб на зависимости  $\tau(T)$

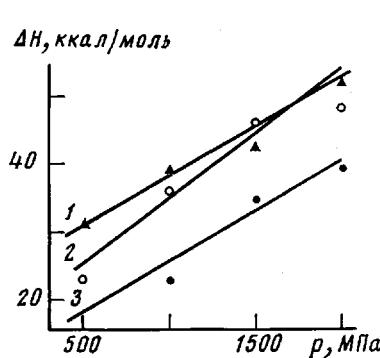


Рис. 5

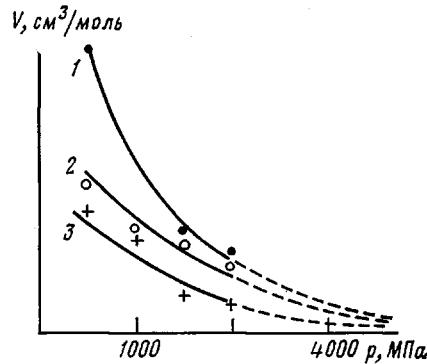


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость энталпии активации от давления для ПВЦГ (1), ПП (2), ПЭ (3)

Рис. 6. Зависимость объема активации пластического течения от давления для ПЭ (1), ПП (2) и ПВЦГ (3)

проявляется при температуре  $\sim 50^\circ$  и, следовательно,  $\Delta T_c/\Delta p = 7 \cdot 10^{-2}$  град/МПа, а при давлении 2000 МПа перегиб наблюдается при  $70-80^\circ$ , т. е.  $\Delta T_c/\Delta p = (6-7) \cdot 10^{-2}$  град/МПа. Проведенная качественная оценка изменения  $T_c$  для ПЭ свидетельствует о том, что при увеличении давления происходит уменьшение скорости изменения  $T_c(dT_c/dp)$ . В работах [12, 13] указывалось на аналогичное поведение в случае бутадиен-нитрильного сополимера и полихлоропропена: при давлениях  $\sim 600$  МПа  $\Delta T_c/\Delta p$  составляло  $\sim 10 \cdot 10^{-2}$  град/МПа, а при давлениях до 200 МПа  $\Delta T_c/\Delta p = 18 \cdot 10^{-2}$  град/МПа [12, 14]. Для ПП  $T_c$  при обычных условиях находится при  $0^\circ$ . При давлении 500 МПа на зависимости  $\tau(T)$  четко проявляется уменьшение напряжения сдвига при увеличении температуры, следовательно,  $\Delta T_c/\Delta p$  для ПП составляет менее  $20 \cdot 10^{-2}$  град/МПа.

Из зависимостей  $\tau(\lg \dot{\epsilon})$  и  $\tau(P)$  были рассчитаны величины  $\Delta H$  и  $V$  при разных давлениях. Данные для полиолефинов приведены на рис. 5 и 6, а для ПММА и ПАА ниже.

| Полимер                                   | ПММА | ПАА |
|---|------|-----|
| $\Delta H$ , ккал/моль (при $p=1000$ МПа) | 51   | 51  |
| $\Delta H$ , ккал/моль (при $p=2000$ МПа) | 55   | 68  |
| $V$ , см³/моль (при $p=1000$ МПа)         | 750  | 550 |
| $V$ , см³/моль (при $p=2000$ МПа)         | 460  | 340 |

Из рис. 5 видно, что энталпия активации для полиолефинов возрастает с увеличением давления. Величины, отсекаемые на оси ординат зависимостями  $\Delta H(p)$ , соответствуют энергии активации, а тангенсы

углов наклона соответствуют активационному объему: для ПЭ — 60 см<sup>3</sup>/моль, для ПП — 78 см<sup>3</sup>/моль, для ПВЦГ — 60 см<sup>3</sup>/моль. В случае ПЭ полученные значения  $E$  и  $\Delta V$  близки к величинам, характеризующим мелкомасштабное движение в линейных полимерах [15], а по данным работы [16], активационный объем ползучести для ПЭ низкой плотности при давлении до 10 МПа составляет 79 см<sup>3</sup>/моль.

На рис. 6 представлены зависимости объемов активации пластического течения исследованных полиолефинов от давления. Видно, что величина  $V$  для всех полимеров уменьшается с увеличением давления.

Значения энталпии активации и  $V$  для ПММА, полученные в данной работе, близки к значениям, полученным в обычных условиях другими методами [17, 18].

Экстраполяция зависимостей  $V(p)$  на высокие давления показывает, что величины объемов активации пластического течения для выбранных полимеров при давлениях ~5000 МПа могут совпадать и будут составлять величину, равную нескольким десяткам см<sup>3</sup>/моль,— это как раз те значения, которые характеризуют мелкомасштабное движение в полимерах. Таким образом, можно заключить, что при низких давлениях пластическое течение осуществляется посредством перемещения крупных фрагментов макромолекул, а при повышении давления течение происходит на уровне, близком к сегментальному.

Ранее при обсуждении зависимостей  $\tau(\lg \dot{\varepsilon})$  высказывали предположение о разных механизмах пластического течения полимеров при низких и высоких давлениях. Можно предположить, что при давлениях выше 5000 МПа аморфные области в исследуемых полимерах кристаллизуются и исчезает специфика аморфно-кристаллических полимеров. В этом случае пластическое течение будет осуществляться за счет движения дислокаций, и тогда зависимости, описывающие такое течение в полимере, будут аналогичны характерным для низкомолекулярных веществ,— это и наблюдали в случае зависимостей  $\tau(\lg \dot{\varepsilon})$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Towle L. C. J. Appl. Phys., 1973, v. 44, № 4, p. 1611.
2. Towle L. C., J. Appl. Phys., 1973, v. 44, № 12, p. 5389.
3. Larsen H. A., Drickamer H. G. J. Phys. Chem., 1968, v. 61, № 12, p. 1643.
4. Жорин В. А., Луизо Ю. В., Фридман Н. М., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 12, с. 2677.
5. Жорин В. А., Малкин А. Я., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 4, с. 820.
6. Жорин В. А., Фридман Н. М., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1977, т. 232, № 1, с. 118.
7. Жорин В. А., Миронов Н. А., Никольский В. Г., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1979, т. 244, № 5, с. 1153.
8. Жорин В. А., Миронов Н. А., Никольский В. Г., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 2, с. 397.
9. Жаров А. А., Чистогина Н. П. Приборы и техника эксперимента, 1974, № 2, с. 229.
10. Андрианова Г. П. В кн.: Успехи химии и физики полимеров. М.: Химия, 1973, с. 162.
11. Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1976, т. 1, с. 130.
12. Егурджян Ш. Т., Петросян В. П. Уч. зап. Ереванского гос. ун-та. Естественные науки, 1977, № 3, с. 50.
13. Егурджян Ш. П., Петросян В. П. Изв. АН АрмССР. Физика, 1978, т. 13, № 1, с. 65.
14. Сандитов Д. С. Ж. физ. химии, 1973, т. 47, № 5, с. 1127.
15. Дадали А. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1980.
16. Ольхович О. Е., Петросян А. Х., Баранов В. Г., Гопиенко В. Г. Уч. зап. Ереванского гос. ун-та. Естественные науки, 1978, № 1, с. 49.
17. Лазуркин Ю. С., Фогельсон Р. Л. Ж. техн. физики, 1951, т. 21, № 3, с. 267.
18. Brady T. E., Yeh G. S. Y. J. Macromolec. Sci. Phys., 1974, B9(4), p. 659.

ENERGIES AND VOLUMES OF ACTIVATION OF PLASTIC FLOW  
OF SOME POLYMERS UNDER HIGH PRESSURES

*Zhorin V. A., Usichenko V. M., Budnitskii Yu. M.,  
Akutin M. S., Yenikolopyan N. S.*

Summary

The plastic flow of PE, PP, polyvinylcyclohexane, PMMA, polyacrylamide initiated by shear strains under pressures 300-8000 MPa has been studied with the aid of equipment of the anvil type at 20-120°. The energies and volumes of plastic flow for these polymers were calculated from dependences of shear stresses on the rate of anvils turn and temperature. These dependences were compared with analogous dependences for low-molecular compounds — metals and molecular crystals.