

рованных образцов ПЭВП могут быть чередующиеся вдоль оси экструзии извилистые кристаллические и аморфные слои (подобная структура описана в работе [4]).

Каналы неполного электрического пробоя развиваются в основном в менее плотных аморфных областях полимеров [5, 6]. Таким образом, преимущественный рост дендритов поперек оси экструзии в высокоориентированных гидроэкструдированных образцах полностью согласуется со слоевой аморфно-кристаллической моделью структуры ПЭВП.

Увеличение U_d более сложным образом связано с изменением структуры полимера. Поскольку дендриты развиваются преимущественно в аморфных прослойках полимера, увеличение степени ориентации молекул и общей кристалличности однозначно не объясняет рост дендритостойкости (тем более, что внутрифибриллярная степень кристалличности остается неизменной). По-видимому, происходят качественные изменения в самих внутрифибриллярных аморфных прослойках. Можно предположить, что увеличение степени ориентации молекул в аморфных областях приводит к такому изменению конформационного набора молекул, при котором увеличивается их распрямленность и возникает определенная доля плотных межкристаллитных тяжей, создающих реальные препятствия для развития дендритов, что приводит к росту U_d .

ЛИТЕРАТУРА

1. Шпаковская Г. Б., Романовская О. С., Лобанов А. М. Пласт. массы, 1972, № 7, с. 41.
2. Цыганков С. А. В кн.: Докл. I Всесоюзн. конф. «Гидростатическая обработка материалов». Донецк: ФТИ, 1981, с. 114.
3. Мартынов М. А., Вылегжанова К. А. Рентгенография полимеров. Л.: Химия, 1972, с. 15.
4. Гинзбург Б. М., Мартынов М. А. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 1, с. 17.
5. Романовская О. С., Шпаковская Г. Б., Лобанов А. М., Мартынов М. А., Воробьев В. П. В кн.: Карбоновые соединения. М.: Наука, 1977, с. 163.
6. Шпаковская Г. Б., Мартынов М. А., Лобанов А. М., Леоско Е. А., Ильченко П. А., Романовская О. С. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 9, с. 1899.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
12.VI.1984

УДК 541.64:539.3

ОСОБЕННОСТИ ДЕФОРМАЦИИ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ

Кечекъян А. С.

Как сообщалось ранее [1], холодное продавливание полимеров через фильтеру под действием высоких давлений при определенных условиях происходит скачкообразно, сопровождаясь взрывообразными выбросами материала.

Установлено, что подобные условия и характер деформации достигаются при сжатии полимерного образца в виде пленки или пластиинки между двумя металлическими плоскостями.

В настоящей работе исследовали ПЭВП; ПЭНП; ПП; ПЭТФ; полиамиды 6; 6,6; 12; 6,10; ПВХ; ПОМ; ПС; ПТФЭ; эфиры целлюлозы. Образцы, вырезанные в форме

прямоугольника или круга, сжимали между двумя стальными цилиндрическими наковальнями диаметром и высотой 25 мм, закаленными до твердости 64HRC.

Оценить давление внутри образца в этих условиях можно лишь приближенно вследствие изменения его площади в процессе нагружения и наличия градиента давления. Для такой оценки использовали среднее давление, относя приложенное усилие к площади отпечатка, оставленного образцом на слегка закопченной поверхности паковален, и экстраполируя полученные значения к давлению выброса.

Для микроскопических исследований использовали оптический поляризационный микроскоп МИН-8 и растровый электронный микроскоп Хитачи F-520.

Скорость выбросов измеряли с помощью запоминающего осциллографа с ждущей разверткой по времени пролета между двумя коаксиально расположеными цилиндрическими сетками, из тонкой (диаметр 0,05 мм) медной проволоки, внутри которых помещался образец. Проволоку располагали зигзагообразно по образующим цилиндр, так что обрыв в одном месте прерывал проводимость всей сетки. При разрушении вылетающим продуктом внутреннего проводника, коротко замыкающего источник напряжения, на входе осциллографа появлялся сигнал. Разрушение внешнего проводника, включенного последовательно осциллографу, вызывало исчезновение сигнала.

Как известно, ориентированный полимер, практически не обладая способностью к удлинению в направлении первоначальной вытяжки, легко вытягивается в перпендикулярном направлении. Можно было ожидать, что под действием сжатия образец будет растекаться именно в этом направлении. Однако на самом деле деформация, достигнув величины $\sim 50\%$ в обоих направлениях, не возрастает больше до некоторого критического давления, при котором происходит взрывообразный выброс материала в направлении оси первоначальной вытяжки. Направленность выброса оказывается настолько строгой, что возникающая струя образует в препятствии отверстие почти правильной круглой формы, а скорость настолько высока, что несколько миллиграммов материала пробивают насеквоздь дюралиюминиевый лист толщиной 0,5 см.

При испытании изотропных образцов материал сначала раздавливается, ориентируясь по радиусам, а затем (когда возможность такой деформации оказывается исчерпанной) дальнейшее возрастание давления приводит к резкому выбросу в направлении ориентации, т. е. по радиусу, с образованием плоской струи.

Описанное явление наблюдали при деформировании всех исследованных в настоящей работе полимеров, кроме ПТФЭ, по давлению, при котором происходили выбросы, колебалось для разных материалов в пределах 1–3 ГПа.

Давление и интенсивность выбросов зависят также от сцепления образца с поверхностью наковален. Они максимальны при несколько шероховатой поверхности, а при использовании смазки в виде фольги из пластичного металла или тефлона вообще не происходят (в пределах приложенных давлений — до 3,5 ГПа). В последнем случае в образце возникает множество разрывов, перпендикулярных оси ориентации (рис. 1). На интенсивность выбросов влияет форма образца: в опытах с предварительно вытянутыми полимерами интенсивность возрастает при относи-

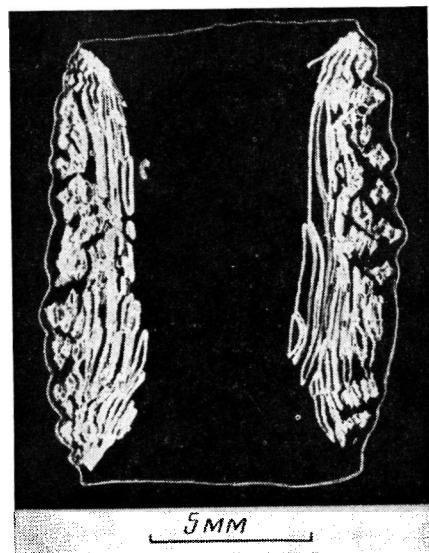


Рис. 1. Ориентированная пленка ПЭТФ, подвергнутая сжатию до 1 ГПа с применением тефлоновой пленки в качестве смазки

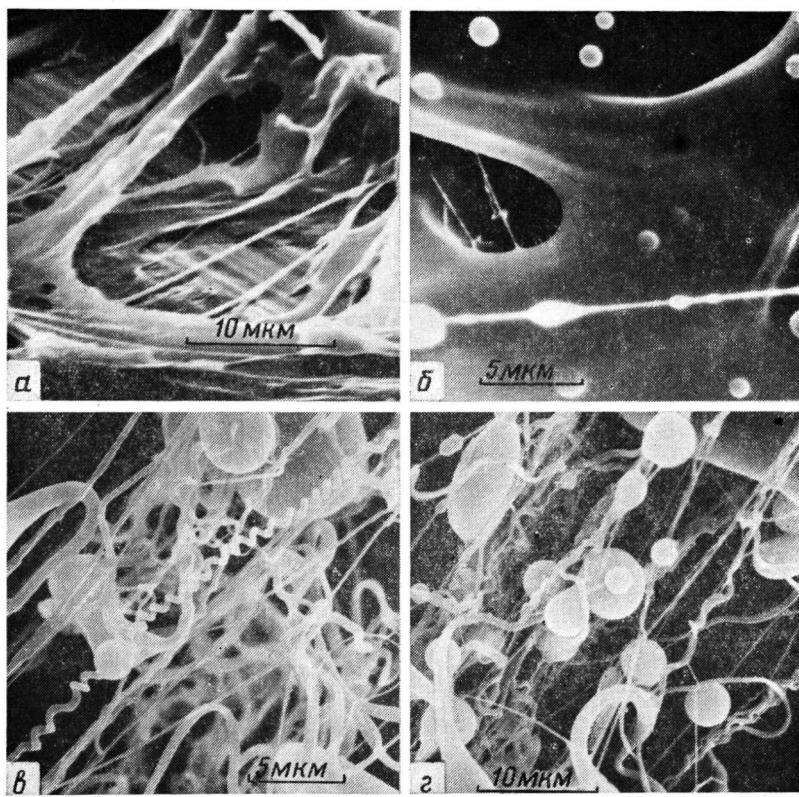


Рис. 2. Растровые электронные микрофотографии продуктов выбросов, полученных при сжатии ПЭТФ (а), ПП (б) и ПА-6 (в, г)

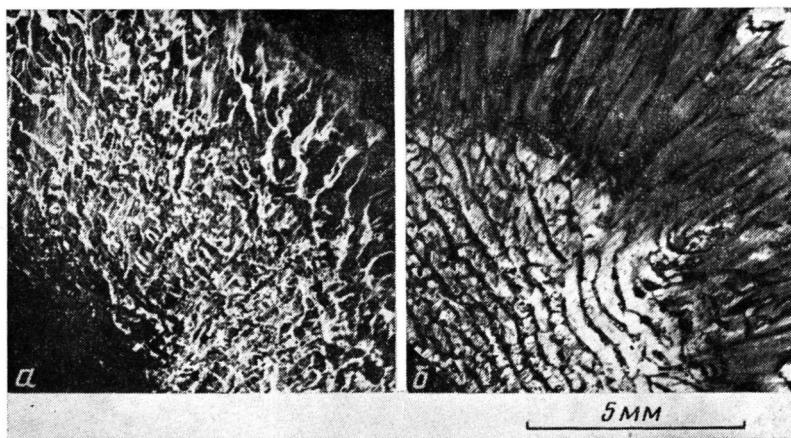


Рис. 3. Микрофотографии периферических участков пленок, оставшихся между наковальнями после выброса при сжатии ПА-6 (а) и ПВХ (б). Снимки сделаны на черном (а) и белом фоне (б).

тельном увеличении стороны прямоугольного образца, вдоль которого расположена ось ориентации.

Перечисленные условия влияют также на скорость выбросов, которая менялась в пределах 200–800 м/с. Давление и скорость выбросов зависят и от случайных факторов, так что наблюдается большой разброс значений этих величин.

Продукты выбросов состоят главным образом из частиц переплавленного полимера с незначительной примесью фрагментов исходного материала (рис. 2). Форма и размеры переплавленных частиц различны — паряду с бесформенными имеются строго сферические образования размером в несколько мкм (рис. 2, б, г). Некоторую (нередко значительную) часть составляют волокна различной толщины — от десятков до сотых долей мкм, иногда закрученные в спирали (рис. 2, в, г). Волокна в основном не обнаруживают оптической анизотропии. Имеются определенные мор-

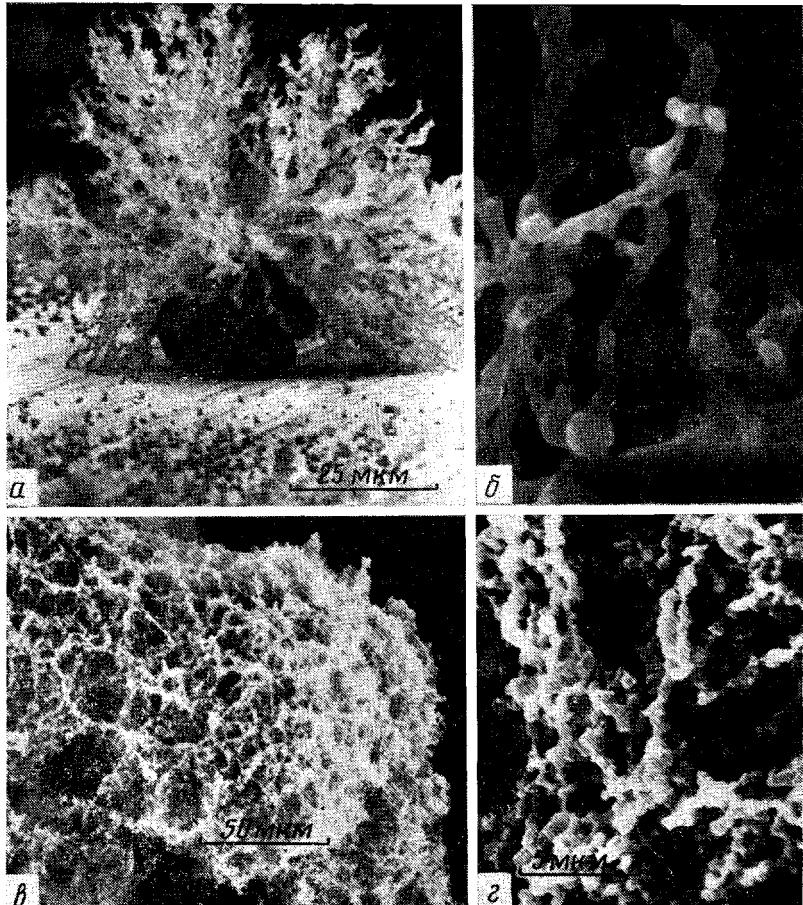


Рис. 4. Растворные электронные микрофотографии агрегатов дымовых частиц, образовавшихся при выбросе ПЭТФ (а, б) и ПП (в, г)

фологические различия между выбросами разных полимеров. Так, выбросы ПЭТФ состоят главным образом из крупных бесформенных частиц и не содержат сфер и тонких волокон (рис. 2, а), в то время как ПП и особенно полиамиды весьма склонны к их образованию (рис. 2, б, в, г).

Оставшаяся между наковальнями часть образца представляет собой пленку с различными по направлению и степени ориентации участками. Часто на ней наблюдаются зоны газовыделения или карбонизации в виде белой или черной сетки, представляющие, видимо, области наиболее интенсивных сдвиговых деформаций, приводящих к развитию высоких температур (рис. 3).

Выбросы обычно сопровождаются образованием дыма (рис. 4) с размером твердых частиц 0,25—0,5 мкм (для ПП, ПЭТФ и полиамидов).

В результате электростатического притяжения дымовых частиц к отделившимся при выбросе частям образца возникают дендритоподобные образования. При этом частицы срастаются с поверхностью полимера и между собой, а границы между ними исчезают (рис. 4, б, г). Дендритоподобные образования не наблюдаются на полиамидах и ПВХ, продукты распада которых электропроводны.

Механизм возникновения выбросов при сжатии полимеров между плоскостями, очевидно, тот же, что и тепловых взрывов при продавливании через фильтеру [1]. В последнем случае условием возникновения взрывов является достаточно высокий коэффициент экструзии, когда стационарное истечение становится невозможным, поскольку при этом величина деформации должна была бы превысить максимальную для данных условий вынужденно-эластическую деформацию. Продвижение материала в фильтеру начинается лишь при некотором критическом давлении, приводящем к локальному разрыву образца и последующему сдвигу по этому разрыву. Разогрев в области сдвига, резко снижая сопротивление продавливанию, вызывает лавинообразный выброс, в результате которого накопленная в образце и сдавливающей системе упругая энергия приводит к разогреву, деструкции и дроблению образца.

При сжатии образца между наковальнями они исполняют ту же роль, что штансон и матрица в рассмотренном выше случае, а также служат щелевой фильтерой. Когда возможно скольжение по плоскостям, позволяющее образцу раздавливаться в стороны, возникновение разрывов не приводит к выбросу, так как не развивается достаточных напряжений. При использовании шероховатых плоскостей возникают значительные напряжения, и деформация ориентированного образца происходит по такому же механизму, что и в случае продавливания через фильтеру.

Описанное явление по механизму близко к автоколебаниям, возникающим при растяжении изотропных полимеров [2], в процессе которых спады напряжения связаны с разогревом при переходе в ориентированное состояние, а не с дальнейшей деформацией ориентированного полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кечекьян А. С. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 12, с. 884.
2. Кечекьян А. С., Андрианова Г. П., Каргин В. А. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 11, с. 2424.

Институт нефтехимического
синтеза им. А. В. Топчиева
АН СССР

Поступила в редакцию
16.VI.1984