ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XXX 1988 № 9

УДК 541.64 : 539(3+893) : 534.8

АКУСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИУРЕТАНА, ПОДВЕРГНУТОГО ВОЗДЕЙСТВИЮ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ И СДВИГОВЫХ ДЕФОРМАЦИЙ

Жорин В. А., Волкова А. В.

Исследованы температурные зависимости поглощения и скорости волновых возмущений, созданных УЗ-импульсами на частоте 0,66 МГц в ПУ, обработанном на устройстве типа наковален Бриджмена под давлением 1–4 ГПа при угле поворота наковален 1000°. Изучено влияние электрического и магнитного полей на акустические характеристики ПУ. Исследованы электрофизические свойства образцов.

Исследование свойств полимеров и полимерных смесей, подвергнутых совместному воздействию высокого давления и сдвиговых напряжений на аппаратуре типа наковален Бриджмена, проводили в ряде работ. Так, в работах [1, 2] было установлено, что в результате такой обработки в полимерах уменьшается степень полимеризации; в работе [3] исследованы изменения кристаллической структуры полиолефинов, а в работах [4, 5] было обнаружено увеличение термоокислительной стойкости полимеров и электрической прочности. Результаты рентгеноструктурного анализа полиолефинов, подвергнутых обработке под давлением, свидетельствуют о формировании в кристаллической фазе образцов большого количества дефектов. В работе [6] методом ДСК было обнаружено существенное изменение аморфной фазы полиолефинов в результате обработки под давлением; полученные данные позволили заключить, что в аморфной фазе происходит формирование кристаллических образований. Имеющиеся экспериментальные данные свидетельствуют о том, что при пластическом течении под давлением существенным изменениям подвергаются как кристаллическая, так и аморфная фаза полимеров. Основным свойством всех твердых тел, прошедших обработку под давлением, является наличие большого количества структурных дефектов и разветвленной межфазной границы в случае бикомпонентных смесей.

Проведенные к настоящему времени исследования касались в основном изменений, происходящих с надмолекулярной структурой полимеров при пластическом течении под давлением. В то же время результаты [7, 8], свидетельствующие об интенсификации процесса инжекции электронов из металла наковален в образцы диэлектриков при воздействии высокого давления, указывают на существенные изменения и в электронных свойствах органических диэлектриков. Представляет интерес вопрос о том, насколько сильны будут изменения электронных свойств полимерных материалов после воздействия высокого давления. Эти изменения могут быть связаны с локализацией инжектированных из металла наковален электронов на большом количестве структурных дефектов, образующихся в твердых телах в процессе пластического течения. В этой связи возникает задача дальнейшего исследования структуры и свойств полимеров, формируемых в таких условиях. Один из информативных методов для такого рода исследований акустический, чувствительный к структурным перестройкам в веществе.

В данной работе предпринято изучение акустических свойств ПУ — температурных зависимостей поглощения и скорости распространения волновых возмущений, создаваемых УЗ-импульсами.

Исследовали ПУ, синтезированный на основе полибутиленгликольадипината с M=2000 и 4,4'-дифенилметандиизоцианата. Исходные образцы представляли собой пленки толщиной 500 мкм, полученные методом свободного полива раствора ПУ в ДМФА на стеклянную подложку. Согласно результатам работы [9], полученные таким образом пленки частично кристаллические.

Образцы обрабатывали на аппаратуре типа наковален при комнатной температуре в интервале давлений 1–4 ГПа. Толщина образцов после обработки варьировалась от 100 до 120 мкм.

Изучение образцов проводили импульсным УЗ-методом на частоте 0,66 МГц. Время задержки сигналов в измерительной камере при наличии между ее линиями задержки полимерной пленки и без нее измеряли путем сравнения фаз сигналов, прошедших через измерительную камеру и линию сравнения, в которой были установлены пьезодатчики, идентичные пьезодатчикам в измерительной камере. Датчики в линии сравнения погружались в эталонную жидкость – воду.

При совпадении фаз сигналов от измерительной камеры с исследуемым образцом и от линии сравнения времена задержки в этих ячейках одинаковы. Так как скорость звука в эталонной жидкости известна с высокой точностью, точность определения времени задержки сигналов определялась точностью измерения пути, проходимого акустическим сигналом в линии сравнения. Для определения линейных перемещений использовали оптический компаратор ИЗА-2 (точность измерения 1 мкм). Длина пути сигнала в линии сравнения составляла несколько сантиметров. Аппаратура, работавшая в режиме возбуждения продольных волн на частоте 0,66 МГц, обеспечивала измерение скорости волн с точностью 1%, а относительные изменения скорости – с точностью 10^{-2}%. Поглощение измеряли по первой полуволне с точностью 5%.

Электросопротивление измеряли на приборах TR-84M и Р-383, а диэлектрическую проницаемость на измерителе добротности Е4-7 на частоте 0,6 МГц.

На рис. 1 представлены типичные зависимости поглощения Г волн. По мере увеличения давления обработки существенно возрастает общий уровень поглощения и изменяется форма температурной зависимости Г. В отсутствие релаксационных процессов в материале поглощение обычно монотонно увеличивается с температурой из-за накопления термодефектов [10]. В диэлектриках структурная релаксация обычно приводит к появлению области ступенчатого изменения поглощения. Температурные зависимости Г для исходных образцов имеют слабо выраженные отступления от монотонного характера изменения поглощения. После обработки при давлении 1 ГПа на температурной зависимости поглощения появляются заметные ступеньки изменения поглощения. Они заметны и после воздействия давлением 2 ГПа. Ступенчатое изменение поглощения наблюдали в работе [11] для пересыщенных твердых растворов и связывали с релаксацией напряжений на межфазных границах. Полученные результаты свидетельствуют об образовании межфазных границ, которые могут быть как результатом дробления кристаллитов, так и результатом изменений аморфной фазы полимера.

В случае образцов, обработанных при 4 ГПа, чрезвычайно сильно увеличивается поглощение и температурная зависимость Г принимает необычную форму. Эти результаты трудно объяснить на основе традиционных представлений о возрастании поглощения с увеличением количества дефектов, так как в работе [12] было показано, что насыщение твердых тел структурными дефектами не зависит от давления в диапазоне 1–6 ГПа, а определяется только величиной пластической деформации.

На рис. 1 приведены температурные зависимости поглощения волн для образцов, обработанных при 2 и 4 ГПа, полученные при повторном нагревании. В случае образцов, обработанных при 2 ГПа, общий уровень поглощения практически не меняется, а изменяется количество ступенек, указывающих на протекание в образце релаксационных процессов. В случае образцов, обработанных при 4 ГПа, происходит резкое уменьшение уровня поглощения, зависимость по своему общему виду становится близкой к традиционным, но при этом образец начинает усиливать УЗ, что проявляется на зависимости «отрицательным» поглощением; при этом в экспериментах было зафиксировано, что амплитуда сигнала, прошедшего через образец, больше амплитуды подаваемого сигнала. Такое поведение наблюдается, например, в полупроводниках, когда происходит изменение скорости дрейфа электронов в электрическом поле и становится возможной передача энергии от дрейфующих электронов УЗ-волне [13].

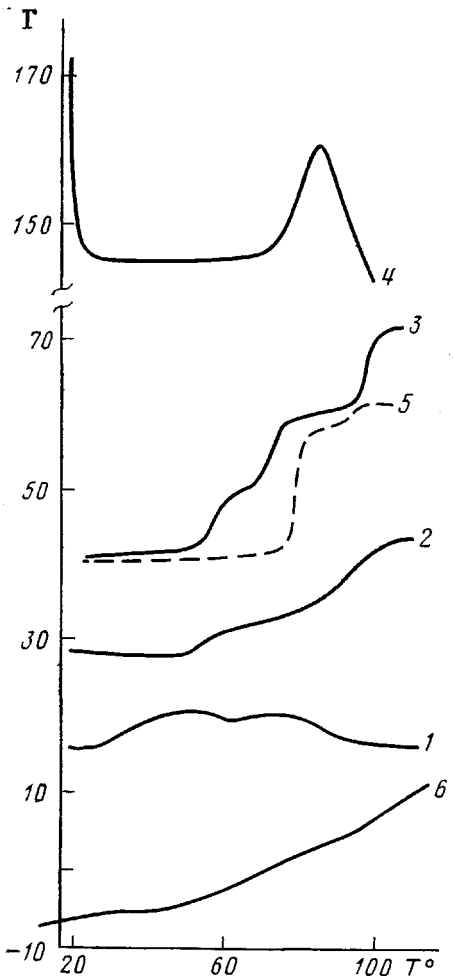

Рис. 1

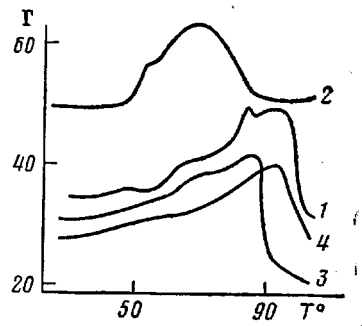

Рис. 2

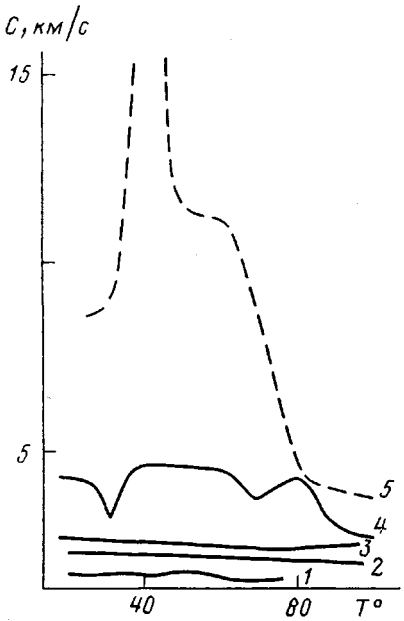

Рис. 3

Рис. 1. Температурные зависимости поглощения волн Г (в усл. ед.) для исходного образца ПУ (*1*) и образцов, обработанных при угле поворота наковален 1000° давлением 1 (*2*), 2 (*3*) и 4 ГПа (*4*). Представлены также данные, полученные при повторном прогревании образцов после обработки давлением 2 (*5*) или 4 ГПа (*6*)

Рис. 2. Влияние магнитного и электрического полей на температурные зависимости поглощения волн. Магнитное поле прикладывали в процессе измерений. Направление поля параллельно поверхности образца. Индукция 0,4 Тл. Давление 2 (*1*) и 4 ГПа (*2*); *3* — эксперимент с давлением 2 ГПа, причем после воздействия 1 Тл в момент пластического течения в процессе измерений поле не накладывалось; *4* — эксперимент с давлением 2 ГПа, электрическое поле 40 кВ/см приложено в момент пластического течения, поле в процессе измерений отсутствовало. Угол поворота наковален 1000°

Рис. 3. Температурные зависимости скорости волн. Исходные образцы толщиной 0,1 (*1*), 0,5 (*2*) и 5 мм (*3*); образцы обработаны под давлением 1 ГПа, угол поворота 1000° (*4*) и 4 ГПа, угол поворота 500° (*5*)

При третьем-четвертом циклах прогревания одного и того же образца температурные зависимости Г практически полностью совпадали с аналогичными зависимостями для исходных образцов.

Для выяснения природы процессов, протекающих в образцах ПУ после обработки их под давлением, которые проявляются в необычных температурных зависимостях поглощения волн, были проведены эксперименты с магнитными и электрическими полями. В первой группе экспериментов образцы, обработанные под давлением, помещали в магнитное поле с напряженностью H=0,4 Тл и измеряли температурные зависимости погло-

щения волн. Во второй серии экспериментов магнитное поле с H=1 Тл прикладывали к образцам непосредственно в момент пластического течения, а затем проводили акустические измерения; аналогичные опыты были проведены с электрическим полем напряженностью 40 В/см. Ни магнитное, ни электрическое поле не может оказать влияния на формирование структуры полимера в процессе пластического течения, но может повлиять на поведение электронов.

На рис. 2 приведены результаты изучения влияния электрического и магнитного полей на температурные зависимости поглощения волн. Действие магнитного и электрического полей привело к понижению общего уровня поглощения (что особенно заметно для образцов, обработанных при 4 ГПа) и изменило характер температурных зависимостей Г.

Проведенные эксперименты по влиянию магнитного и электрического полей на температурные зависимости поглощения волн свидетельствуют о том, что наряду со структурными перестройками при пластическом течении в полимерных образцах могут происходить изменения в электронной подсистеме. На такие изменения указывает усиление волн при прохождении акустического возмущения через образцы.

Наряду с поглощением волн важным акустическим параметром, чувствительным к силовому взаимодействию частиц, передающих акустическое возмущение, является скорость распространения УЗ-возмущений. Однако этот параметр весьма чувствителен к размерам образца. Обычно измерения скорости распространения УЗ проводят на образцах, для которых толщина больше длины полуволны акустического сигнала. Применительно к нашим измерениям толщины образцов должны были бы быть ~5 мм; в то же время толщина образцов после обработки под давлением составляла 100–120 мкм. Для изучения вопроса о возможном влиянии толщины образца на проводимые измерения были получены температурные зависимости скорости распространения волн в образцах ПУ с толщинами от 0,1 до 5 мм (рис. 3). Видно, что температурные зависимости практически совпадали в выбранном диапазоне толщин и имели вид, типичный для образцов полимеров, отождествляемых с безграничной средой [14].

На рис. 3 приведены типичные температурные зависимости скорости волн для образцов, обработанных при разных давлениях. Обработка при 1 ГПа приводила к общему увеличению скорости волн; при этом на зависимостях проявлялась неустойчивость в виде заметных отклонений значений скорости от среднего значения. Наблюдаемое в данном случае увеличение скорости в ~2 раза может быть связано со следующими причинами: усилением межмолекулярного взаимодействия при частичной кристаллизации; частичном сшивании полимерных цепей; ориентацией макромолекул в результате направленного характера пластического течения.

Температурные зависимости скорости волн для образцов, обработанных при 4 ГПа, имеют ярко выраженный аномальный характер: в диапазоне температур 20–80° наблюдаются скорости, не характерные для УЗ не только в полимерах, но и вообще в твердых телах, так как максимальная известная скорость звука в твердом теле составляет 12 890 м/с для бериллия [15]. Полученные для образцов ПУ значения скорости волн невозможно понять на основе представлений о передаче акустического сигнала через колебания атомов и молекул. С точки зрения традиционного механизма скорость акустического сигнала в дефектных твердых телах, каковыми являются образцы после пластического течения под давлением, должна быть меньше, чем в бездефектных образцах.

Повторное нагревание образцов, обработанных при 4 ГПа, приводило к появлению на температурной зависимости резких осцилляций скорости, и лишь при пятом прогревании одного и того же образца температурная зависимость совпадала с аналогичной зависимостью для исходного полимера.

Магнитное поле, приложенное к образцам, прошедшим обработку под давлением, при проведении акустических измерений приводило практически к полному устранению особенностей на температурной зависимости,

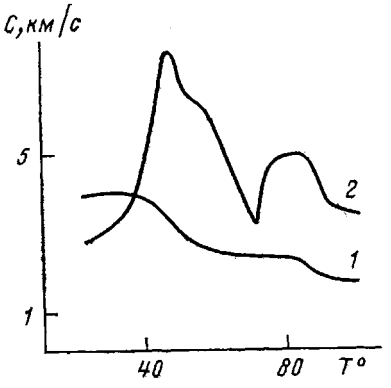

Рис. 4

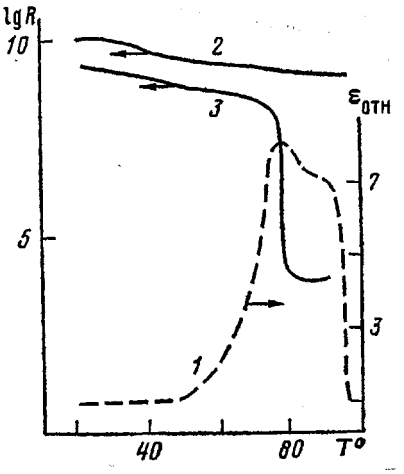

Рис. 5

Рис. 4. Влияние магнитного поля на температурные зависимости скорости волн: *1* — магнитное поле 0,5 Тл приложено в момент акустических измерений после обработки образца при угле поворота 1000°, давлении 2 ГПа; *2* — образец, обработанный в том же режиме при воздействии поля 1 Тл в процессе пластического течения

Рис. 5. Температурные зависимости относительной диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{отн}$ (*1*) и электросопротивления *R* для исходного образца (*2*) и образца, обработанного в режиме 2 ГПа и 1000° (*3*)

а воздействие магнитного поля в момент пластического течения — к резкому ослаблению величины акустической аномалии (рис. 4).

Таким образом, и в случае температурных зависимостей скорости распространения волн сильное влияние магнитного поля свидетельствует о существенном вкладе электронной подсистемы полимерного материала в его акустические свойства.

Если предполагаемые изменения в поведении электронной подсистемы ПУ, являющиеся следствием пластического течения под давлением, действительно имеют место, то это должно неизбежно отразиться на электрофизических свойствах образцов. В этой связи были получены температурные зависимости диэлектрической проницаемости на частоте 0,6 МГц и электросопротивления на постоянном токе (рис. 5). Диэлектрическая проницаемость в исходных образцах не изменялась с температурой в исследованном диапазоне; в образцах после обработки при 2 ГПа наблюдалась экстремальная зависимость, которая не повторялась при охлаждении образца и при последующих циклах нагревания: диэлектрическая аномалия полностью пропадала в процессе первого нагревания.

Электросопротивление исходных образцов ПУ немного уменьшалось с увеличением температуры, такое поведение характерно для диэлектриков. В образцах после обработки под давлением по мере увеличения температуры наблюдалось резкое понижение электросопротивления в $\sim 10^7$ раз. При изменении полярности измерительных электродов выше температуры скачкообразного уменьшения сопротивления происходило увеличение электросопротивления в 10^3—10^4 раз, которое в течение 1—2 мин возвращалось к своему исходному значению. Таким образом, после обработки под давлением образцы ПУ становились в определенном температурном диапазоне полупроводниками и по уровню проводимости и по поведению.

Весь комплекс выполненных измерений свидетельствует о необычном поведении образцов полимера после пластического течения под давлением, которое связано с изменениями в электронной подсистеме твердого тела.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Larsen H. A., Grikamer H. G.* // J. Phys. Chem. 1957. V. 61. P. 1643.
2. *Жорин В. А., Крючков А. Н., Прут Э. В., Лалаян С. С., Ениколопян Н. С.* // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 1. С. 184.

3. *Жорин В. А., Киссин Ю. В., Луизо Ю. В., Фридман Н. М., Ениколопян Н. С.* // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 12. С. 2677.
4. *Жорин В. А., Раппопорт Н. Я., Крючков А. Н., Шибряева Л. С., Ениколопян Н. С.* // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 3. С. 578.
5. *Магеррамов А. М., Крючков А. Н., Жорин В. А., Никольский В. Г., Ениколопян Н. С.* // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 8. С. 859.
6. *Жорин В. А., Годовский Ю. К., Ениколопян Н. С.* // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 5. С. 953.
7. *Ениколопян Н. С., Берлин Ю. А., Бешенко С. И., Жорин В. А.* // Письма в ЖЭТФ. 1981. Т. 33. № 10. С. 508.
8. *Берлин Ю. А., Бешенко С. И., Жорин В. А., Ениколопян Н. С.* // Докл. АН СССР. 1982. Т. 262. № 4. С. 911.
9. *Волкова А. В., Домкин В. С., Жегалов Н. Н.* // Химия, технология, переработка и применение полиуретанов и сырья для них. Владимир; Черкассы, 1984. С. 57.
10. Ультразвук: Маленькая энциклопедия/Под ред. Голяминой И. П. М., 1979. С. 262.
11. *Новик А., Берри Б.* Релаксационные явления в кристаллах. М., 1975. С. 336.
12. *Жорин В. А., Шашкин Д. П., Ениколопян Н. С.* // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. № 1. С. 118.
13. *Тестарди К., Гольдберг М.* // Новости физики твердого тела. Вып. 6. М., 1977. С. 435.
14. *Перепечко И. И.* Акустические методы исследования полимеров. М., 1973. С. 296.
15. *Кей Дж., Лэби Т. Л.* Таблицы физических и химических постоянных. М., 1962. С. 242.

Владимирский педагогический институт

Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию 20.III.1987

ACOUSTIC PROPERTIES OF POLYURETHANE SUBJECTED THE ACTION OF HIGH PRESSURE AND SHEAR STRAINS

Zhorin V. A., Volkova A. V.

Summary

Temperature dependences of absorption and rate of wave distortions created by ultra-sound impulses of 0.66 MHz frequency in polyurethane treated with device of the Brigeman anvil type under 1-4 GPa pressure and 1000° angle of anvils turn have been studied. The effect of electrical and magnetic fields on acoustic characteristics of polyurethane and electrophysical properties of samples were studied.