

УДК 541.64 : 534-8 : 532.135

УЛЬТРАЗВУКОВОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНА И СМЕСЕЙ ПОЛИЭТИЛЕНА С АКРИЛАМИДОМ ПОСЛЕ ПЛАСТИЧЕСКОГО ТЕЧЕНИЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Жорин В. А., Волкова А. В.

Исследованы температурные зависимости поглощения и скорости волн, возбуждаемых УЗ-импульсами на частоте 0,66 МГц в образцах ПЭНП, ПЭВП и их смесях с акриламидом, подвергаемых обработке высоким давлением (2 ГПа) в сочетании со сдвиговой деформацией, давлении на устройстве типа наковален Бриджмена при угле поворота 1000°. Обработка давлением приводит к появлению аномальных по сравнению с известными характеристиками распространения УЗ значений.

Свойства синтетических полимерных материалов во многом определяются надмолекулярной структурой. В этой связи актуальны исследования различных интенсивных методов воздействия, к числу которых относится обработка в условиях совместного воздействия высокого давления и сдвиговых напряжений, при котором исследуемые материалы испытывают большие пластические деформации под давлением в несколько ГПа.

Общим свойством твердых тел различной химической природы после пластического течения под высоким давлением является их высокая дефектность [1–3]. В случае полимеров наряду с изменениями в кристаллической фазе происходит перестройка и аморфной. Так, в работе [4] методом ДСК было показано, что аморфная фаза полиолефинов кристаллизуется с образованием мелкокристаллической структуры. Таким образом в полимерах в результате пластического течения может формироваться высокодефектная структура с протяженной межфазной границей. По данным работы [3], в бикомпонентных образцах содержание дефектов после пластического течения выше, чем в однокомпонентных.

Представляет интерес исследование свойств смесей полимер — реакционноспособный мономер после пластического течения под давлением. Как было показано в работах [4–6], образцы такого рода существенно отличаются по своим свойствам от смесевых образцов, не прошедших обработку под давлением.

При пластическом течении под давлением мономер частично полимеризуется, образуя свою фазу; растущие полимерные цепи, как было показано в работе [7], могут прививаться к полимерной матрице, модифицируя ее свойства. В такой многофазной системе (полимерная матрица — мономер — образовавшийся полимер) будет формироваться неравновесная высокодефектная структура, которая может обладать необычными свойствами.

Акустические измерения — поглощение УЗ и скорость распространения УЗ-волн — чувствительны к структуре твердых тел. В этой связи для анализа образцов, подвергнутых воздействию высокого давления и сдвиговых напряжений, был выбран акустический метод.

Исследовали свойства ПЭНП, ПЭВП и смесей этих полимеров с акриламидом; выбранные полимеры обрабатывали при давлениях 1 и 2 ГПа, а полимер-мономерные смеси при давлении 2 ГПа. Исходные полимеры представляли собой пленки толщиной 100–150 мкм. Полимер-мономерные смеси готовили перетиранием порошкообразных компонентов в ступке. Толщина образцов после обработки под давлением составляла 100–120 мкм. Для исследования выбирали образцы из краевой зоны, в которой наблюдали наиболее характерные изменения под действием давления.

Образцы исследовали импульсным УЗ-методом на частоте 0,66 МГц в диапазоне 300–380 К. Поглощение акустического сигнала оценивали по амплитуде первой полуволны сигнала. Скорость распространения акустического возмущения оценивали путем сравнения времени задержки акустических сигналов, прошедших через исследуемый образец и эталонную среду – воду. При совпадении фаз сигналов от измерительной камеры с исследуемым образом и от линии сравнения времени задержки в этих ячейках одинаковы. Так как скорость УЗ в эталонной среде известна с высокой точностью, ошибка при определении времени задержки сигналов определялась точностью измерения пути, проходимого акустическим сигналом в линии сравнения. Для определения расстояний в работе использован оптический компаратор ИЗА-2 (точность измерения 1 мкм). Длина пути сигнала в линии сравнения составляла несколько сантиметров. Акустический контакт осуществлялся посредством силиконового масла.

Аппаратура, примененная для реализации метода сравнения фаз УЗ-сигналов от пьезодатчиков, работающих в режиме возбуждения продольных волн на частоте 0,66 МГц, обеспечивала измерение абсолютных скоростей акустического сигнала с точностью $\sim 1\%$, а относительное изменение скорости при изменении температуры $\sim 10^{-2}\%$.

Предпринятое исследование акустических свойств полимеров, толщина которых мала по сравнению с длиной четверти волны УЗ, нестандартно. Обычно исследуются скорости распространения УЗ в бесграничных полимерных средах или измеряются собственные частоты колебаний образцов. Имелся смысл полученные результаты со-поставить с характерными для бесграничных сред.

С целью исключения возможных ошибок интерпретации полученных результатов сравнение свойств исходных и обработанных под давлением образцов проводили в одинаковых условиях постановки эксперимента и на образцах одинаковой толщины.

Оказалось, что по порядку величины скорости распространения волны, измеренной в нестандартных условиях постановки эксперимента, исходные пленки мало отличались от бесграничных сред [8].

В обработанных под давлением образцах, особенно смесевых, измеренная в отмеченных условиях постановки эксперимента скорость могла на порядок и более отличаться от скорости в бесграничных средах.

При визуальном осмотре пленок и обработанных под давлением образцов наблюдалось различие в цвете: смесевые образцы имели желтую окраску.

На рис. 1 приведены температурные зависимости поглощения исходных и обработанных под давлением полимеров. Так как при 25° поглощение исходных и обработанных образцов отличалось несущественно, зависимости на рис. 1 смешены по оси ординат. Особенность температурных зависимостей поглощения состояла в их ступенчатом характере. Ступенчатый характер изменения поглощения с температурой хорошо воспроизводился от образца к образцу. Ступенчатое изменение поглощения наблюдали и для бесграничных сред. Такого рода зависимости имелись в пересыщенных твердых растворах и связывали с наличием связных релаксационных мод – релаксацией напряжений на сетке границ между матрицей и выделившейся фазой [9].

Полученные данные свидетельствуют о том, что при пластическом течении в исследуемых полимерах происходит образование новых межфазных границ. Это может быть связано как с дроблением кристаллитов, так и с формированием кристаллических структур при перестройке аморфной фазы, возможность образования которых была установлена ранее методом ДСК [10].

Данные, приведенные на рис. 1, свидетельствуют о том, что ступенчатое поглощение более ярко выражено в случае ПЭНП – полимера, в котором содержание аморфной фазы выше. В этом случае ступенчатое поглощение проявляется в образцах, обработку которых проводили при давлении 1 ГПа. При повторном нагревании образцов ПЭНП ступенька поглощения при низких температурах смещалась по температуре, что, по-видимому, связано с отжигом структуры. Это в свою очередь указывает на метастабильный характер структурных перестроек при пластическом течении.

Введение акриламида в полимеры мало сказалось на температурных зависимостях поглощения УЗ.

Обработка под давлением 2 ГПа полимер-мономерных смесей также приводила к формированию в образцах такой структуры, для которой характерно ступенчатое поглощение при увеличении температуры. Из рис. 2 видно, что температурные зависимости поглощения УЗ для смесей

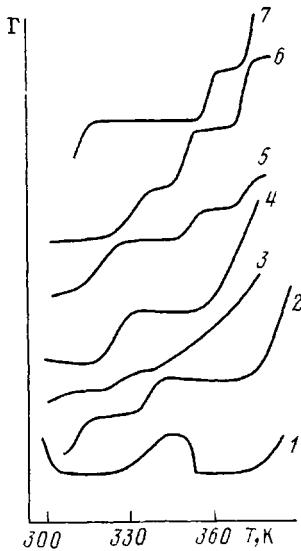


Рис. 1

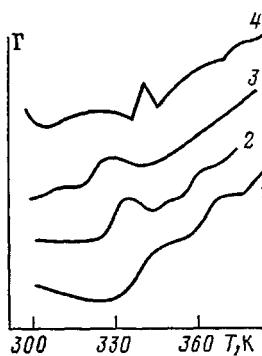


Рис. 2

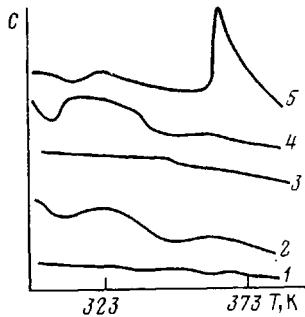


Рис. 3

Рис. 1. Форма температурных зависимостей поглощения Γ волн в исходных пленках ПЭВП (1–3) и ПЭНП (4–6), полученных горячим прессованием порошков, и в обработанных под давлением 0 (1, 4), 1 (2, 5) и 2 ГПа (3, 6) в сочетании со сдвиговой деформацией на 1000°. Показаны также данные, полученные для ПЭВП после обработки давлением 2 ГПа и повторного прогревания (7)

Рис. 2. Форма температурных зависимостей поглощения Γ волн в смесях порошков полимеров с 20% акриламида после обработки под давлением в присутствии поля с напряженностью, перпендикулярной плоскости пластического течения для ПЭВП (1), ПЭНП (2), ПЭНП в магнитном поле 1 Тл (3), ПЭНП в электрическом поле 40 кВ/см (4). Кривые произвольно смещены по оси ординат

Рис. 3. Температурные зависимости скорости C волн в пленках полимеров после обработки их под давлением в сочетании со сдвиговой деформацией на 1000° для ПЭВП при давлении 0 (1) и 2 ГПа (2); ПЭНП при давлении 0 (3), 1 (4) и 2 ГПа (5). Кривые произвольно смещены по оси ординат

на основе обоих полимеров практически совпадают, а начальные значения поглощения были одинаковыми.

Для образцов ПЭНП с 20% акриламида была проведена обработка под давлением 2 ГПа с одновременным воздействием магнитного поля напряженностью 1 Тл и электрического поля с напряженностью 40 кВ/см. Направление полей было перпендикулярно плоскости пластического течения образцов. Воздействие магнитного поля приводило к снижению на 20–30% начального поглощения УЗ, а воздействие электрического поля — к увеличению начального поглощения в 2 раза. Магнитное и электрическое поля не могут оказать влияния на процесс формирования структуры в образцах при пластическом течении. Их воздействие с большей вероятностью оказывается на поведении зарядов в образцах.

О существовании в образцах зарядов свидетельствует наэлектризованность обработанных под давлением образцов. О существовании зарядов в образцах свидетельствуют факты, изложенные в работах [3, 11, 12]. В работе [3] было показано, что в результате обработки давлением твердых тел в них накапливаются дефекты, которые, как правило, заряжены [11, 12]. В работах [13, 14] показано, что в образцы диэлектриков при обработке давлением может идти инъекция электронов на наковален. Инжектированные электроны могут захватываться дефектами твердых тел [15].

Таким образом, установленное влияние магнитного и электрического полей на величину поглощения волн в полимер-мономерных смесях может быть связано с перестройкой электронной подсистемы диэлектрика под действием внешних полей. Изменение поглощения волн под действием магнитного поля наблюдали и на безграничных средах в тех случаях, когда электронная структура их претерпевала под действием поля изменения [9].

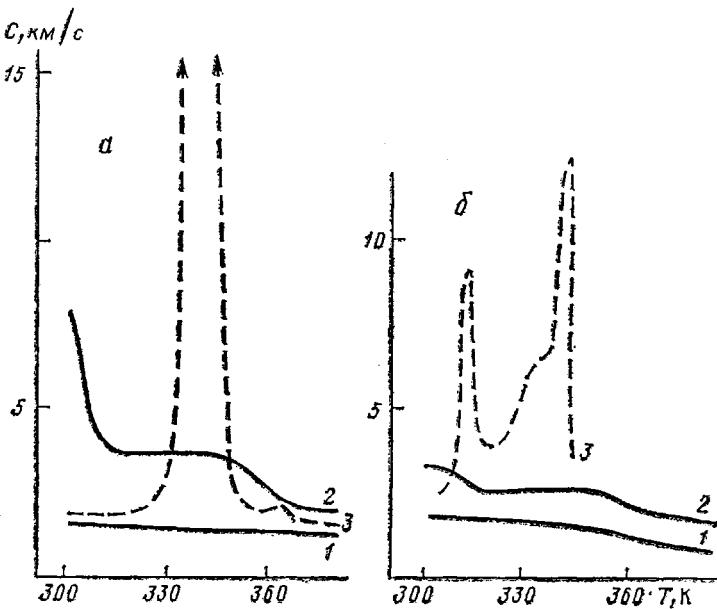


Рис. 4. Температурные зависимости скорости C волн для смесей порошков полимеров с акриламидом при различном содержании акриламида и после обработки под давлением 2 ГПа в сочетании со сдвиговой деформацией на 1000° для ПЭВП (а) и ПЭНП (б) с содержанием акриламида 0 (1), 10 (2) и 20% (3)

Появление дефектов, как в случае рассматриваемых образцов, при стандартной постановке эксперимента на безграничных средах приводит обычно к уменьшению скорости волн [16]. В измерениях скорости волн, проведенных на образцах толщиной меньше четверти длины волны УЗ, была выявлена иная ситуация.

Абсолютные значения скоростей волн для полимеров, обработанных под давлением, лежали в диапазоне 1–2 км/с (рис. 3). Для ПЭВП, обработанного под давлением 2 ГПа в сочетании со сдвиговой деформацией на 1000°, наблюдали лишь небольшие отклонения от линейной зависимости скорости волн при увеличении температуры. Для ПЭНП, обработанного под давлением 1 и 2 ГПа и сдвиговой деформацией на 1000°, в некоторых температурных интервалах скорость увеличивалась до 3,5–4 км/с. Изучение температурной зависимости скорости волн ПЭНП, обработанного под давлением 1 ГПа в сочетании со сдвиговой деформацией на 1000°, при повторном нагревании показало, что в результате отжига образца скорость волн становится близкой к наблюдаемым в безграничных средах значениям (1–2 км/с).

Обработка под давлением смесей порошков полимеров с акриламидом приводила к увеличению общего уровня скорости волн на их температурных зависимостях (рис. 4).

Увеличение уровня скорости волн в обработанных под давлением смесях при содержании в них 10% акриламида было таким же, как и в возможных для безграничных сред случаях. В безграничных средах к увеличению скорости УЗ того же порядка, как и в обработанных под давлением 2 ГПа в сочетании со сдвиговой деформацией на 1000° смесях полимеров с 10% акриламида, может привести перестройка структуры [16].

Обработка под давлением смесей полимеров с 20% акриламида приводила к принципиально новому характеру изменения температурной зависимости волн, не наблюдавшемуся ранее для безграничных сред. Особенность состояла в появлении резких изменений скорости в узких интервалах температур и в больших значениях измеренной в выбранных условиях постановки эксперимента скорости волн; она могла составлять 25 км/с. Для разных образцов, обработанных под давлением, полного совпадения

скорости волн в экстремуме температурной зависимости не получалось. Эти значения могли изменяться в широких пределах (до сотен км/с). Однако количественно повторяемость экстремума скорости волн при определенных температурах наблюдалась.

Наличие экспериментально установленных заряженных состояний у образцов, обработанных под давлением, влияние на измеренные характеристики волн магнитного и электрического поля, а также резко аномальные для значения скорости УЗ величины свидетельствуют о том, что наряду с традиционным механизмом распространения акустического возмущения в полимерах и их смесях с акриламидом после обработки их под давлением имеет место и другой механизм, который ответствен за высокие значения скорости волн, измеренной в выбранных условиях постановки эксперимента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жорин В. А., Максимычев А. В., Кушнерев М. Я., Шашкин Д. П., Ениколопян Н. С. // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. № 11. С. 2772.
2. Бокарев В. П., Бокарева О. М., Темницкий И. Н., Бацанов С. С. // Физика тв. тела. 1986. Т. 28. № 3. С. 813.
3. Жорин В. А., Шашкин Д. П., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. № 1. С. 813.
4. Магеррамов А. М., Крючков А. Н., Жорин В. А., Никольский В. Г., Ениколопян Н. С. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 8. С. 589.
5. Крючков В. А., Жорин В. А., Лалаян С. С., Прут Э. В., Никольский В. Г., Будниций Ю. М., Акутин М. С., Ениколопян Н. С. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 1. С. 184.
6. Жорин В. А., Рапопорт Н. Я., Крючков А. Н., Шибряева Л. С., Ениколопян Н. С. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 25. № 8. С. 589.
7. Жорин В. А., Крючков А. Н., Ениколопян Н. С. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 3. С. 209.
8. Перепечко И. И. // Акустические методы исследования полимеров. М., 1973. С. 296.
9. Новик А., Берри Б. // Релаксационные явления в кристаллах. М., 1975. С. 336.
10. Жорин В. А., Годовский Ю. К. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 5. С. 953.
11. Осипьян Ю. А., Петренко В. Ф. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1975. Т. 69. № 4(10). С. 1362.
12. Урусовская А. А. // Успехи физ. наук. 1968. Т. 96. № 1. С. 39.
13. Берлин Ю. А., Бешенко С. И., Жорин В. А., Овчинников А. А., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 260. № 6. С. 1386.
14. Берлин Ю. А., Бешенко С. И., Жорин В. А., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 262. № 4. С. 911.
15. Берлин Ю. А., Бешенко С. И., Жорин В. А., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 287. № 5. С. 1154.
16. Ультразвук: Маленькая энциклопедия/Под ред. Голяминой И. П. М., 1979. С. 262.

Владимирский педагогический
инstitut

Поступила в редакцию
20.III.1987

Институт химической физики
АН СССР

ULTRA-SOUND STUDY OF POLYETHYLENE AND ITS BLENDS WITH ACRYLAMIDE AFTER PLASTIC FLOW UNDER PRESSURE

Zhorin V. A., Volkova A. V.

Summary

Temperature dependences of absorption and rate of waves created by ultra-sound impulses of 0.66 MHz frequency in samples of LDPE, HDPE and their blends with acrylamide treated with high pressure (2GPa) and shear strain in device of the Brige-man anvil type (1000° angle of anvil turn) have been studied. The pressure treatment is shown to result in appearance of anomalous characteristics of ultra-sound spreading.