

УДК 541.64:532.132:539.839:537.226

© 1989 В. А. Жорин, Е. В. Макаревская, Н. С. Ениколопян

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСИ ПОЛИЭТИЛЕНА С АКРИЛАМИДОМ ПОСЛЕ ПЛАСТИЧЕСКОГО ТЕЧЕНИЯ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Исследованы температурные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь в диапазоне частот 100 кГц – 5 МГц в смесях ПЭВП с акриламидом после пластического течения под давлением 2 ГПа. Вблизи температуры плавления мономера диэлектрическая проницаемость смесевых образцов может возрастать до 8, а диэлектрические потери в 1000 раз. Обнаруженные аномалии свойств смеси связывают с фазовым переходом.

Совместное воздействие высокого давления и сдвиговых напряжений, переводя исследуемые твердые тела в состояние пластического течения, вызывает в них существенные структурные изменения. Характерной чертой структуры твердых тел после пластического течения под давлением является высокое содержание структурных дефектов. Это свойство присуще твердым телам различной химической природы – металлам [1], ионным кристаллам [2], молекулярным кристаллам [3], полимерам [4].

В процессе пластического течения происходит не аморфизация материалов, а образование в них сверхмелкокристаллической структуры. В работах [5, 6] это показано на примере металлов, а в работах [7, 8] – на примере полиолефинов; в случае полимеров упорядоченные области возникали вследствие перестройки аморфной фазы. Согласно выводам работ [9, 10], в процессе пластического течения в смесях низкомолекулярных твердых тел происходит образование твердых растворов, а в случае полимерных смесей – совмещение аморфных фаз термодинамически несовместимых полимеров [11, 12]. В результате таких изменений структуры твердые тела изменяют свои макроскопические свойства: твердость металлов возрастает почти на порядок [13], а модуль упругости при сдвиге полимеров может увеличиваться в несколько раз [14].

В смесях полимер – мономер при пластическом течении протекает полимеризация. При этом могут образовываться сложные микрогетерогенные смеси полимерная матрица – мономер – образовавшийся полимер с разветвленной межфазной границей. В работах [15, 16] было установлено, что в таких образцах существенно возрастает окислительная стойкость и изменяется электрическая прочность.

Как известно, в твердых телах независимо от их химической природы структурные дефекты несут на себе избыточные заряды [17, 18]. В обычных условиях это проявляется в возникновении деформационных токов при воздействии внешних нагрузок. Аналогичное поведение проявляют металлы и смеси полимеров с металлами при пластическом течении под давлением [19]. В работах [20, 21] отмечалось, что воздействие высокого давления приводит к интенсификации процесса инжекции электронов из металла наковален в диэлектрики, подвергаемые обработке под давлением. При этом часть инжектированных электронов может быть захвачена структурными дефектами и сохраняться в образцах на структурных ловушках при завершении воздействия высокого давления. Возникновение таких локализованных состояний должно сказаться на макроскопических свойствах материалов.

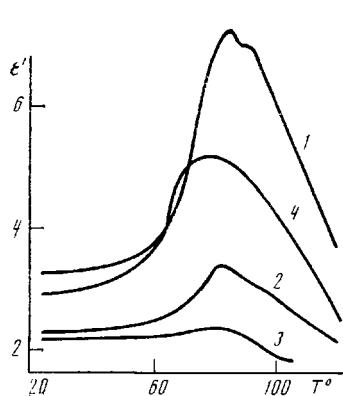


Рис. 1

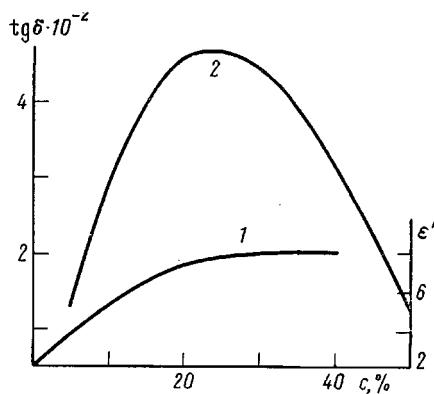


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' смесей ПЭ – 20% акриламида от температуры (частота 383 кГц) сразу после обработки под давлением (1), через 26 сут хранения при комнатной температуре при угле поворота наковален 500° (2), сразу после обработки под давлением при угле поворота наковален 50° (3); 4 – для образца, к которому во время обработки под давлением приложено магнитное поле $H \approx 10$ кГс

Рис. 2. Зависимости максимальных значений ϵ' (1) и $\operatorname{tg} \delta$ (2) от концентрации c акриламида при частоте 383 кГц

В данной работе исследовали диэлектрические свойства смесей ПЭВП разных марок с акриламидом, пропионамидом, поликариламидом, аморфным SiO_2 после пластического течения под давлением 2 ГПа. Исходные смеси порошкообразных компонентов с размером частиц 10–50 мкм перетирали в ступке, а затем подвергали обработке под давлением на аппаратуре высокого давления типа наковален при комнатной температуре. В результате формировались образцы в виде дисков диаметром 20 мм и толщиной ~100–120 мкм, из которых вырезали пластины для исследований. После обработки под давлением смесевые образцы были изолированы и слабо окрашены; окраска образцов полностью исчезала после нагревания до $\sim 100^\circ$. Измерения емкости и добротности проводили на измерителе добротности Е4-7. По измеренным параметрам с учетом геометрии образцов рассчитывали диэлектрическую проницаемость ϵ' и тангенс угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$; измерения проводили в диапазоне частот 100 кГц – 5 МГц и температурном интервале 20–120°.

Диэлектрическая проницаемость пленок ПЭ и пленок смесей ПЭ с акриламидом, приготовленных методом горячего прессования, составляла 2,2–2,4 и $\operatorname{tg} \delta (3–4) \cdot 10^{-4}$; эти значения оставались неизменными при всех температурах и частотах. Обработка под давлением образцов ПЭ не меняла его диэлектрических характеристик.

На рис. 1 приведены зависимости ϵ' от температуры для различных образцов смеси ПЭ с акриламидом, подвергнутых одновременному воздействию давления и сдвиговых напряжений. Такую температурную зависимость для смесевых образцов наблюдали только при первом цикле нагревания; уже в процессе охлаждения не удавалось зарегистрировать возрастания ϵ' ; при повторном нагревании того же образца температурная зависимость была полностью вырожденной, а ϵ' составляла 2–2,5. Величина диэлектрической аномалии существенно уменьшалась при хранении образцов при комнатной температуре в течение длительного времени. Значение ϵ' в максимуме зависело от угла поворота наковален: при углах до 400° наблюдался постепенный рост ϵ' с увеличением угла, а затем до 1000° вид диэлектрической аномалии практически не изменился.

При малых углах поворота наковален температурная зависимость описывается одним пиком, а при больших углах появляется еще один пик при более высокой температуре (рис. 1). Это свидетельствует о том, что в процессе обработки образцов под давлением в них происходит формирование состояний, различающихся по своим свойствам; при этом в результате релаксации при комнатной температуре сохраняется только низкотемпературная компонента. Изменение соотношения интенсив-

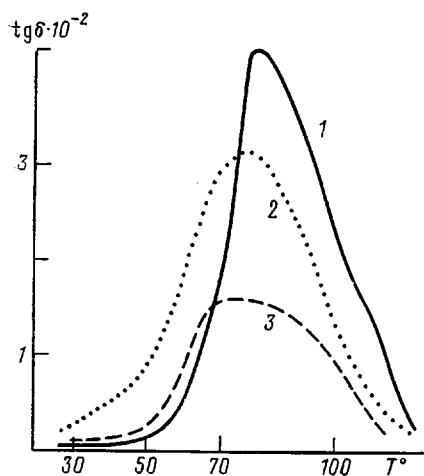


Рис. 3

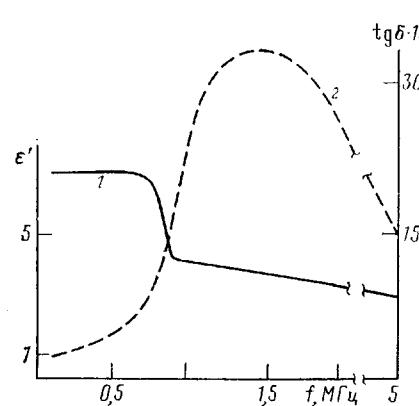


Рис. 4

Рис. 3. Температурная зависимость $\text{tg } \delta$ для смесевых образцов с различным содержанием акриламида 20 (1, 3) и 40% (2); кривая 2 отвечает образцу, который при обработке под давлением подвергали воздействию магнитного поля с $H \approx 10$ кГс

Рис. 4. Зависимости максимальных значений ϵ' (1) и $\text{tg } \delta$ (2) от частоты внешнего электрического поля; содержание акриламида 20%

ностей процессов еще более отчетливо видно при изменении содержания акриламида в образцах: по мере увеличения содержания мономера более отчетливо проявляется процесс, протекающий при более низкой температуре. Концентрационная зависимость ϵ' имеет тенденцию к насыщению (рис. 2).

Значения диэлектрических потерь в ПЭ и в исходных смесевых образцах практически совпадали; после обработки под давлением величина потерь как в случае образцов ПЭ, так и в случае смесевых образцов не отличалась от потерь в исходных образцах и составляла $\sim (3-4) \cdot 10^{-4}$. Температурные зависимости диэлектрических потерь в исходных образцах были полностью вырожденными, а для смесевых образцов, обработанных под давлением, $\text{tg } \delta$ увеличивался почти на 2 порядка (рис. 3); вид температурной зависимости определялся содержанием акриламида в образцах, а концентрационная зависимость $\text{tg } \delta$ имела экстремальный характер. В результате нагревания образцов до 120–130° величина диэлектрических потерь возвращалась к значению, близкому к $\text{tg } \delta$ для чистого ПЭ. При повторном нагревании одного и того же образца значение $\text{tg } \delta$ оставалось постоянным во всем интервале температур. Примечательно, что спустя 26 сут хранения образцов при комнатной температуре, когда значение диэлектрической константы возвращалось к исходному, величина $\text{tg } \delta$ оставалась значительной $(1,2-2) \cdot 10^{-2}$.

На рис. 1 приведена температурная зависимость ϵ' для образцов смеси, которая в момент обработки под давлением подвергалась воздействию магнитного поля напряженностью ~ 10 кГс направленного перпендикулярно плоскости образца. В результате происходило заметное уменьшение величины диэлектрической аномалии; при этом изменялась также форма температурной зависимости ϵ' . Поскольку магнитное поле не может оказывать влияния на формирование структуры образцов в процессе обработки под давлением, его воздействие следует связывать с изменением состояния электронной подсистемы материала.

Таким образом, в смеси ПЭ с акриламидом в широком диапазоне концентраций акриламида в образцах, подверженных одновременному воздействию высокого давления и сдвиговых напряжений, возникают аномальные эффекты при температуре, близкой к температуре плавления акриламида. При этом максимумы ϵ' и $\text{tg } \delta$ существуют при одной и той же температуре (для смеси определенного состава) независимо от частоты приложенного электрического поля (рис. 4), т. е. не наблюдается ха-

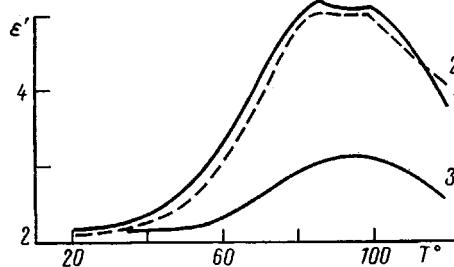


Рис. 5

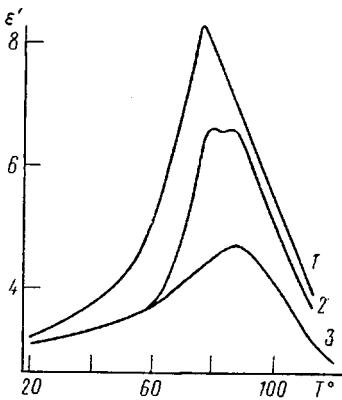


Рис. 6

Рис. 5. Вид диэлектрической аномалии для смеси ПЭВП другой марки (чем на рис. 1) с 20% акриламида при частотах 380 (1), 760 кГц (2) и 3,1 МГц (3)

Рис. 6. Температурная зависимость ϵ' для смесевых образцов ПЭ – 20% акриламида, в которые добавлено 20% медного комплекса фталоцианина (1), ПТФЭ (2) или метикриламида (3)

рактерного для релаксационных процессов увеличения температуры диэлектрических аномалий с ростом частоты. Имеет место, по-видимому, фазовый переход, отражающий изменение степени упорядоченности структуры, возможно, с участием электронной подсистемы.

Обработке под давлением были подвергнуты смеси ПЭ с насыщенным аналогом акриламида (пропионамидом) с температурой плавления 84°. Как и в образцах, содержащих акриламид, в образцах с пропионамидом ниже температуры плавления низкомолекулярной добавки началось увеличение диэлектрической проницаемости, достигавшее максимального значения (7–8) вблизи температуры плавления. Диэлектрическая аномалия полностью исчезала при первом нагревании образцов. Величина $\operatorname{tg} \delta$ в максимуме составляла 0,01–0,02.

Обрабатывали под давлением смеси ПЭ с различными низкомолекулярными веществами, у которых температуры плавления были $>130^\circ$. В этом случае не удавалось зарегистрировать каких-либо аномалий диэлектрических свойств смесевых образцов. В смесях ПЭ с полиакриламидом, полученных при радикальной полимеризации в растворе, и с аморфным SiO_2 , который, отличаясь по своим пластическим свойствам от полимерной матрицы, должен был приводить к формированию множества локальных напряжений, также отсутствовали экстремумы на температурных зависимостях $\operatorname{tg} \delta$.

Следует отметить, что использование в качестве матрицы других полимеров приводило к существенным изменениям диэлектрических характеристик. Так, в образцах ПЭ высокой плотности, но другой марки, содержащих 20% акриламида, также наблюдали аномалию на зависимости ϵ' , но с существенно иными параметрами (рис. 5); в образцах на основе ПС вообще не удалось обнаружить каких-либо особенностей.

Обработке под давлением подвергали также тройные смеси ПЭ – 20% акриламида – 20% медного комплекса фталоцианина, ПЭ – 20% акриламида – 20% ПТФЭ (рис. 6). В них также наблюдалась диэлектрическая аномалия при температуре, близкой к температуре плавления акриламида, и при этом несколько изменялась форма температурной зависимости, а $\operatorname{tg} \delta$ составлял в тройных смесях 0,04–0,07.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жорин В. А., Шашкин Д. П., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. № 1. С. 144.
2. Бокарев В. П., Бокарева О. М., Темницкий И. Н., Бацанов С. С. // Физика твердого тела. 1986. Т. 28. № 3. С. 813.
3. Жорин В. А., Максимычев А. В., Кушнерев М. Я., Шашкин Д. П., Ениколопян Н. С. // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. № 11. С. 2772.

4. Жорин В. А., Киссин Ю. В., Луизо Ю. В., Фридман Н. М., Ениколопян Н. С. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 12. С. 2677.
5. Жорин В. А., Макаров В. А., Козлова О. С., Голиков В. А., Потапов Л. П. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 265. № 3. С. 646.
6. Жорин В. А., Грознов И. Н., Киреев Н. В., Михайлов Н. Н., Смирнова М. Н., Гольданский В. И., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 280. № 2. С. 394.
7. Жорин В. А., Годовский Ю. К., Ениколопян Н. С. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 5. С. 953.
8. Жорин В. А., Сапрыйгин О. Н., Барашкова И. И., Литвинов В. М., Ениколопян Н. С. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 6. С. 1311.
9. Неверов В. В., Буров В. Н., Коротков А. И. // Физика металлов и металловедение. 1978. Т. 46. № 2. С. 978.
10. Жорин В. А., Макарова И. Ф., Ген М. Я., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 261. № 2. С. 405.
11. Жорин В. А., Киссин Ю. В., Фридман Н. М., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 232. № 1. С. 118.
12. Жорин В. А., Миронов Н. А., Никольский В. Г., Ениколопян Н. С. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 2. С. 397.
13. Жорин В. А., Федоров В. Б., Хакимова Д. К., Галкина Е. Г., Татьянин Е. В., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 275. № 6. С. 1447.
14. Бадаев А. С., Жорин В. А., Перепечко И. И., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 287. № 5. С. 1154.
15. Жорин В. А., Рапопорт Н. Я., Крючков А. Н., Шибляева Л. С., Ениколопян Н. С. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 3. С. 578.
16. Магеррамов А. М., Крючков А. Н., Жорин В. А., Никольский В. Г., Ениколопян Н. С. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 8. С. 589.
17. Урусовская А. А. // Успехи физ. наук. 1968. Т. 96. № 1. С. 39.
18. Фикс В. Б. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1982. Т. 83. № 5(11). С. 1864.
19. Берлин Ю. А., Бешенко С. И., Жорин В. А., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 287. № 5. С. 1154.
20. Ениколопян Н. С., Берлин Ю. А., Бешенко С. И., Жорин В. А. // Письма в ЖЭТФ. 1981. Т. 33. № 10. С. 508.
21. Берлин Ю. А., Бешенко С. И., Жорин В. А., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 262. № 2. С. 364.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
07.07.88.

V. A. Zhorin, Ye. V. Makarev's aya, N. S. Yenikolopyan

**DIELECTRICAL PROPERTIES OF THE BLEND OF POLYETHYLENE
WITH ACRYLAMIDE AFTER PLASTIC FLOW
UNDER HIGH PRESSURE**

S u m m a r y

Temperature dependences of the dielectrical capacity and the dielectrical loss tangent in the 100 kHz – 5 mHz frequencies range have been studied for blends of HDPE with acrylamide after plastic flow under 2 gPa pressure. Near the melting point of a monomer the dielectrical capacity of blend samples can increase up to 8 and the dielectrical loss up to 1000 times. The observed anomalies of blend properties are related with the phase transition.