

УДК 541.64:539.3:532.135

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ДОБАВОК НА НАПРЯЖЕНИЕ ПЛАСТИЧЕСКОГО ТЕЧЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ¹

© 2002 г. В. А. Жорин

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 10.10.2001 г.
Принята в печать 09.01.2002 г.

Получена зависимость напряжения пластического течения от давления для смесей ПЭНП с различными компонентами – полимерами, низкомолекулярными органическими соединениями, металлами. Для ПЭНП зависимость напряжения течения от давления в диапазоне 0.1–2.0 ГПа монотонно возрастает. Введение в ПЭНП порошкообразных компонентов, у которых напряжение течения монотонно увеличивается с повышением давления, не приводит к изменению характера наблюдаемых зависимостей. Для смесей ПЭНП с пентаэритритом и ферроценом на зависимостях напряжения течения от давления зарегистрированы изломы при тех же давлениях, при которых аналогичные изломы проявлялись и в индивидуальных низкомолекулярных веществах. В смесях ПЭНП – металл на зависимостях напряжения течения от давления наблюдается по несколько изломов. Такие немонотонности связывали с процессами ионизации металлов при пластическом деформировании под высоким давлением.

ВВЕДЕНИЕ

Важной характеристикой твердых тел, отражающей изменения межмолекулярного и межатомного взаимодействия под действием внешнего давления, является сдвиговое напряжение, необходимое для развития пластических деформаций. Для большинства твердых тел сдвиговые напряжения увеличиваются с повышением давления. Динамика изменения с давлением напряжений, необходимых для поддержания пластического течения, различается для веществ с разной природой химической связи.

При общем возрастании напряжения пластического течения σ_t от давления p для разных веществ зависимости $\sigma_t(p)$ условно можно разделить на две группы: σ_t изменяется с ростом давления плавно; σ_t в узком диапазоне давлений (0.05–0.10 ГПа) меняется резко (увеличивается или уменьшается), что проявляется на зависимостях $\sigma_t(p)$ в виде изломов.

¹ Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 00-03-33099).

Согласно данным Bridgman [1–4] изломы на зависимостях $\sigma_t(p)$ присущи практически всем веществам и лежат в широком диапазоне $p = 0.1$ –10 ГПа. Изломы на зависимостях $\sigma_t(p)$ наблюдали для неорганических [2, 3] и низкомолекулярных органических соединений [5, 6]. В то же время для полимеров разных классов в диапазоне давлений 0.5–2.0 ГПа зависимости $\sigma_t(p)$ были монотонно возрастающими [7, 8].

В работе [9] сообщалось о том, что изломы на зависимостях $\sigma_t(p)$ были обнаружены в смесях порошкообразных компонентов: 2Ni + S, Co + S, Fe + 2S, Mg + 2P, 2Zn + 2P при давлении в диапазоне 0.1–0.9 ГПа; при этом следует отметить, что в индивидуальных веществах, входящих в состав смесей, никаких особенностей на зависимостях $\sigma_t(p)$ в этом диапазоне давлений обнаружено не было.

О появлении изломов на зависимостях $\sigma_t(p)$ в смесях порошкообразных веществ ПЭ – графит, ПЭ – никель, Sn–Ni сообщалось в работе [6].

Среди неорганических веществ церий является одним из наиболее изученных объектов. Было установлено, что электросопротивление церия в диапазоне давлений 0.7–1.3 ГПа резко уменьшается – немонотонное изменение под воздействием высокого давления электрофизических характеристик исследуемых объектов свидетельствует о протекании фазовых переходов. По данным РСА при $p < 0.8$ ГПа церий обладает кубической гранецентрированной решеткой. В диапазоне $p = 0.8$ –1.2 ГПа зависимость сжимаемости от давления изменяется скачкообразно. Такое поведение связывают с изменением в структуре электронной оболочки, при котором $4f$ электрон “вжимается” в $5d$ состояние. Это увеличивает валентность церия от Ce^{3+} до Ce^{4+} , тем самым вызывая значительное уменьшение объема [10]. Наряду с указанными эффектами для церия характерна зависимость σ_t от давления с изломом при $p \sim 1.0$ –1.2 ГПа.

Таким образом, электронный переход в церии проявляется на зависимости σ_t от давления в виде излома.

В случае пентаэритрита зависимость электропроводности от давления имеет экстремальный характер с максимумом при $p = 0.56$ ГПа; при этом же давлении наблюдается скачкообразное изменение сжимаемости, а также излом на зависимости $\sigma_t(p)$. Указанные особенности поведения пентаэритрита под действием высокого давления связывали с изменениями в электронной подсистеме твердого тела [6].

Анализ широкого круга данных о зависимостях $\sigma_t(p)$ для различных органических соединений показал, что изломы на зависимостях $\sigma_t(p)$ наблюдаются у веществ, имеющих двойные связи. Для ряда линейных конденсированных ароматических соединений давление, при котором проявляется излом, возрастает с увеличением энергии перехода $S_0 \rightarrow S_1$ [11].

В связи с изложенным выше представляло интерес более подробно исследовать зависимости напряжения течения от давления для смесей ПЭ с различными компонентами с целью выявления механизма процессов, протекающих в твердых телах при пластическом деформировании и проявляющихся на зависимостях $\sigma_t(p)$ в виде изломов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили ПЭНП ГОСТ 16303-80 с $T_{\text{пл}} = 105^\circ\text{C}$ и размером частиц до 20 мкм, порошкообразные металлы (Zn, Mo, Cu, W, Ni, Al, Sn, Nb, Bi, Fe) с размером частиц до

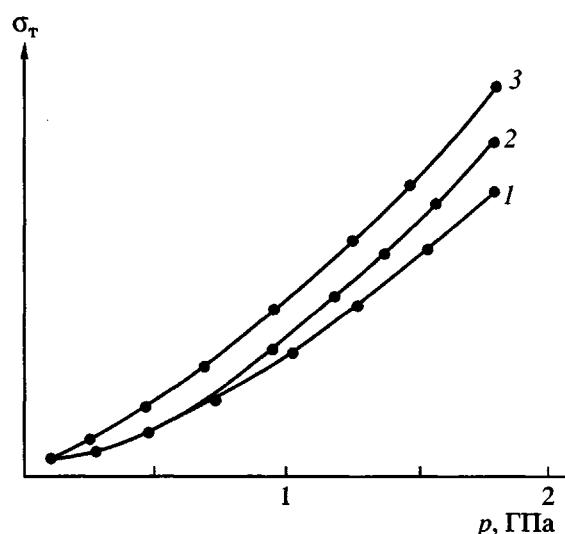


Рис. 1. Зависимость $\sigma_t(p)$ для смесей ПЭ с янтарной кислотой (1), ПП (2) и Si (3).

10 мкм, порошкообразный природный графит, ПП с размером частиц до 20 мкм, янтарная кислота, пентаэритрит, ферроцен; после перетирания в ступке размер частиц органических соединений не превышал 12 мкм. Смеси твердых сухих порошкообразных компонентов с массовым соотношением 1:1 готовили перемешиванием в ступке при комнатной температуре. Обработку под давлением бикомпонентных смесей порошков проводили на аппарате типа наковален Бриджмена в диапазоне давлений 0.1–2.0 ГПа при комнатной температуре. Величину σ_t исследуемых образцов измеряли с помощью устройства, описанного в работе [12].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе были получены зависимости $\sigma_t(p)$ для смесей ПЭ с компонентами, у которых собственные зависимости $\sigma_t(p)$ в выбранном диапазоне давлений были монотонно возрастающими – ПП, Si, янтарная кислота. Оказалось (рис. 1), что и у смесей зависимости $\sigma_t(p)$ также монотонно увеличиваются по мере повышения давления.

В случае смесей ПЭ с пентаэритритом и ферроценом, веществами у которых возникают изломы на зависимостях $\sigma_t(p)$ при 0.56 и 1.10 ГПа соответственно, на зависимостях $\sigma_t(p)$ отчетливо проявляются изломы именно при этих давлениях (рис. 2). Наряду с этими изломами на зависимостях $\sigma_t(p)$ для смесей ПЭ с ферроценом регулярно проявлялся излом при 0.60–0.65 ГПа, которого нет ни в одном из компонентов. Ответить на во-

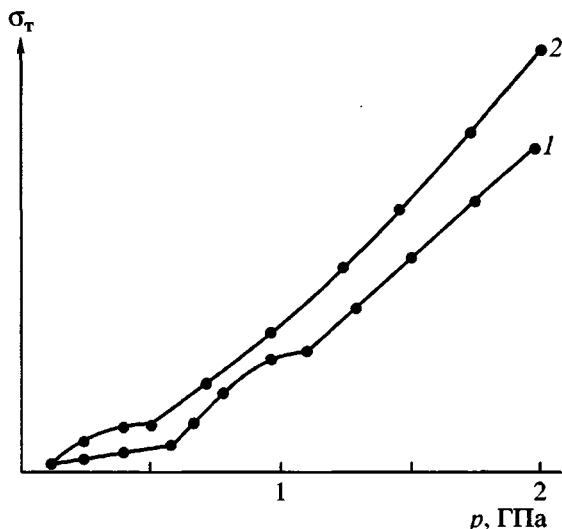


Рис. 2. Зависимость $\sigma_t(p)$ для смесей ПЭ с ферроценом (1) и пентаэритритом (2).

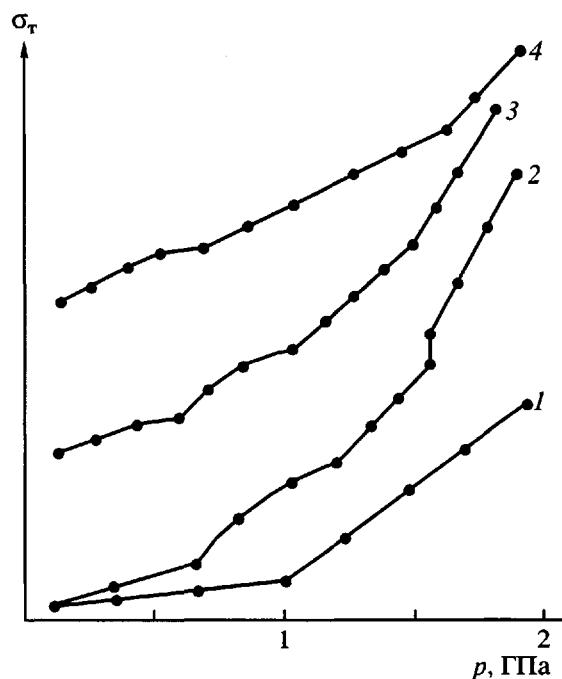


Рис. 3. Зависимость $\sigma_t(p)$ для смесей ПЭ с In (1), Al (2), Cu (3) и Zn (4).

прос о природе этого излома на зависимости $\sigma_t(p)$ пока сложно.

В дальнейшем обработке под давлением подвергали смеси ПЭ с различными неорганическими веществами. При этом оказалось, что для всех исследованных смесей на зависимостях $\sigma_t(p)$ присутствуют изломы. На рис. 3 приведены зависимости $\sigma_t(p)$ для некоторых из выбранных образ-

цов. Характерной особенностью большинства полученных зависимостей является наличие на них нескольких изломов. Всякий раз после прохождения излома зависимость $\sigma_t(p)$ оказывается более сильной, чем до излома. При сбросе давления положения точек излома на шкале давления монотонно смещаются в сторону низких давлений; величина такого смещения варьируется от 0.10 до 0.25 ГПа. При повторном измерении одного и того же образца давления в точке излома хорошо воспроизводились.

В таблице приведены давления в точке излома для исследованных смесей. Совокупность полученных данных распадается на три группы с характерными величинами давлений в точке излома 0.5–0.6, 1.0–1.2 и 1.5–1.7 ГПа.

Следует отметить, что в порошкообразных смесях ПЭ с различными металлами при воздействии высокого давления протекают интенсивные процессы в электронной подсистеме твердого тела.

Так, по данным работы [13], смеси порошкообразных ПЭ и различных металлов, будучи подвергнуты одноосному сжатию на наковальнях Бриджмена, обратимо переходили в высокопроводящее состояние. Переход в высокопроводящее состояние регистрировали при пластическом деформировании смесей полимер-металл, но при существенно более низких давлениях, чем в случае статического сжатия. В процессе пластического деформирования, когда смесевые образцы переходили в высокопроводящее состояние, через образцы протекал электрический ток [13], величина которого зависела от природы металла, содержащегося в образце.

В этой связи были предприняты попытки связать наличие изломов на зависимостях $\sigma_t(p)$ с некоторыми свойствами вводимых в ПЭ компонентов. Одной из основных характеристик твердого тела является потенциал ионизации.

Величины потенциалов ионизации для разных степеней ионизации приведены в таблице, а на рис. 4 построена зависимость средних значений давлений в точке изломов от величины потенциалов для разных степеней ионизации.

Из данных рис. 4 видно, что имеется корреляция между давлением в точке излома и увеличением степени ионизации.

Полученные данные о давлениях переходов в композициях и сравнение этих данных с данными о потенциалах ионизации позволяют высказать предположение о том, что скачкообразные изменения $\sigma_t(p)$ связаны с ионизацией металлов и гра-

Давление переходов p (ГПа) на зависимостях $\sigma_t(p)$ для смесей ПЭ с различными элементами и потенциалами ионизации I (эВ) компонентов, введенных в ПЭ

Элемент	p_1	p_2	p_3	I_1	I_2	I_3
C	0.7–0.8	1.2–1.3	—	11.2	24.8	47.9
Al	0.6–0.7	1.1–1.2	1.5–1.6	5.98	18.8	28.5
Fe	0.5	1.0	1.6	7.8	16	30
Ni	0.5–0.6	—	1.5–1.6	7.6	18.1	36.1
Cu	0.5–0.6	1.0	1.5	7.7	20	36
Zn	0.5–0.6	—	1.7–1.9	9.4	17.9	39.7
Nb	0.5	1.0	1.4	6.9	14.3	25
Mo	0.5–0.6	1.0	1.6–1.7	7.1	16	27
In	—	1.0	—	5.8	18.8	28
Sn	0.5–0.6	0.9–1.0	1.5	7.3	14	30
W	0.5–0.6	1.0	1.6–1.7	8.0	17	—
Bi	0.6–0.7	1.0	—	7.3	16	25

фита, находящихся в диэлектрической матрице в процессе пластического деформирования композиций под давлением.

Можно отметить некоторые особенности полученных зависимостей $\sigma_t(p)$. Так, в графите первый потенциал ионизации существенно выше среднего значения для исследованных веществ, но у него и давление первого перехода выше, чем

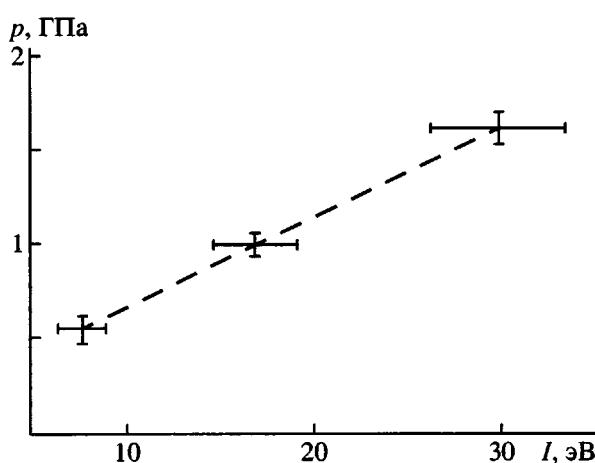


Рис. 4. Зависимость потенциала ионизации элементов от давления перехода в смесях при пластическом течении.

у других веществ. Второй потенциал ионизации для графита заметно выше, чем у остальных веществ – он является как бы промежуточной величиной между вторым и третьим потенциалами для других веществ, но и давление второго перехода для графита выше, чем для второго перехода для остальных веществ, но ниже, чем давление третьего перехода.

У цинка третий потенциал ионизации существенно выше, чем у других веществ, но при этом у него выше и давление перехода на зависимости σ_t от p .

Следует отметить, что сильно поляризованные состояния и ионизацию молекул при пластическом деформировании под высоким давлением наблюдали и ранее. Так, обратимое изменение окраски в фенолфталеине и тимолфталеине в результате деформирования под давлением свидетельствует о наличии в этих веществах раскрытых ионных форм.

Образование свободных зарядов при воздействии высокого давления регистрировали при исследовании вольтамперных характеристик кристаллогидратов щавелевой кислоты [15].

В работе [16] исследовали процесс взаимодействия порфирина с различными солями металлов и окислами металлов при пластическом деформировании смесей компонентов при высоком давлении, и было установлено, что в этих условиях происходит формирование металлокомплексов порфирина; при этом глубина конверсии превышала 90%. Образование таких продуктов при пластическом течении под давлением означает, что соли металлов и окислы в этих условиях полностью диссоциировали.

Таким образом, формирование свободных зарядов в индивидуальных веществах и в различных композициях при пластическом деформировании под высоким давлением, по-видимому, является обычным процессом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bridgmen P.W. // J. Phys. Rev. 1935. V. 45. № 15. P. 825.
2. Bridgmen P.W. // Rev. Modern Physics. 1946. V. 18. № 1. P. 893.
3. Bridgmen P.W. // Proc. Am. Acad. Arts and Sci. 1937. № 37. P. 387.
4. Бриджмен П.В. // Новейшие работы в области высоких давлений. М.: Изд-во иностр. лит., 1948.
5. Гоникберг М.Г., Петров А.А., Анели Дж.Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1966. № 6. С. 1090.

6. Жорин В.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 4. С. 559.
7. Жорин В.А., Усиченко В.М., Будницкий Ю.М., Акутин М.С., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 1889.
8. Анели Дж.Н. // Пласт. массы. 1996. № 2. С. 32.
9. Зубова Е.В., Коротаева Л.А. // Журн. физ. химии. 1958. Т. 32. № 7. С. 1576.
10. Лоусон А. // Твердые тела под высоким давлением. Под ред. Пола В., Варшауэра Д. М: Мир, 1966. С. 26.
11. Жорин В.А. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 10. С. 1825.
12. Жаров А.А., Чистотина Н.П. // Приборы и техника эксперимента. 1974. № 2. С. 229.
13. Ениколопян Н.С., Берлин Ю.А., Бешенко С.И., Жорин В.А. // Письма в ЖЭТФ. 1981. Т. 33. № 10. С. 508.
14. Берлин Ю.А., Бешенко С.И., Жорин В.А., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1996. Т. 287. № 5. С. 1154.
15. Жорин В.А., Бешенко С.И., Берлин Ю.А., Ениколопян Н.С. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 7. С. 1799.
16. Жорин В.А., Никифоров Г.А., Христюк А.Л., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 271. № 3. С. 650.

Effect of Various Additives on the Stress of Plastic Flow of Polyethylene under High Pressure

V. A. Zhorin

*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia*

Abstract—The dependence of the stress of plastic flow on pressure was obtained for the mixtures of LDPE with various components such as polymers, low-molecular-mass organic compounds, and metals. For LDPE, the pressure dependence of flow stress monotonically increases at pressures varying from 0.1 to 0.2 GPa. Upon the introduction of powder components, which show a monotonic increase in flow stress with the increasing pressure, into LDPE, the character of the above dependences remains unchanged. For the mixtures of LDPE with pentaerythritol and ferrocene, the pressure dependences of flow stress show breaks at the same pressures at which the similar breaks appear for the individual low-molecular-mass compounds. In the LDPE–metal mixtures, the pressure dependences of flow stress exhibit several breaks. Such discontinuities are related to the processes of ionization of metals upon plastic deformation under high pressure.