

СТРУКТУРА
И СВОЙСТВА

УДК 541.64:532.135

РЕОЛОГИЧЕСКИЙ ВЗРЫВ В ПОЛИЭТИЛЕНЕ
С РАЗЛИЧНОЙ ДЛИНОЙ ЦЕПИ

© 2021 г. А. И. Александров^а, В. Г. Шевченко^{а,*}, А. Н. Озерин^а

^а Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук
117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70, Россия

*e-mail: shev@ispm.ru

Поступила в редакцию 05.06.2020 г.

После доработки 08.07.2020 г.

Принята к публикации 07.08.2020 г.

Исследовано возникновение реологического взрыва в таблетках ПЭ различной ММ. Длительность первой и второй стадии реологического взрыва практически не зависит от ММ. Момент необратимого разрушения образца и значение порога реологического взрыва линейно уменьшаются с увеличением длины полимерной цепи. В результате взрыва теплота плавления полимеров с ММ, равной 3×10^5 и 1×10^6 , уменьшается, а для ПЭ с $M = 3.5 \times 10^4$ теплота плавления практически не меняется. Зарегистрированы импульсы электрического тока. Их фурье-образы имеют вид полосчатых спектров, которые описываются моделями Лоренца для гармонического осциллятора с затуханием и модели Гавриляка–Негами для диэлектрической релаксации. Экспериментальные данные позволяют предположить, что реологический взрыв связан с накоплением упругой энергии в аморфной фазе ПЭ, а при реологическом взрыве происходит разрыв полимерных цепей с образованием радикалов $\cdot\text{RO}_2$.

DOI: 10.31857/S2308112021010016

Исследования поведения различных веществ в условиях высокого давления и деформаций сдвига начались в тридцатых годах XX века, и продолжают по настоящее время [1–15]. P.W. Bridgman первым [1, 2] обнаружил, что при этом происходит выброс вещества из зоны высокого давления с открытыми границами, которое сопровождается интенсивными звуковыми эффектами и диспергированием сжимаемого материала. P.W. Bridgman назвал это явление механическим взрывом, а позднее за ним прочно закрепилось название реологический взрыв [3–15]. Интерес к данному явлению не ослабевает, поскольку оно непосредственно связано с вопросами о переходе разрушаемого материала из хрупкого состояния в пластическое при динамическом неупругом сжатии [3, 4]; с устойчивостью керамик, стекол, металлических сплавов к мгновенному разрушению [5, 6]. В работах [7–9] сообщалось, что при сжатии пластин некоторых неорганических веществ или полимеров в наковальнях Бриджмена при давлении 5–15 кбар возникает скачкообразный, сопровождаемый сильным акустическим излучением, выброс материала. В работе [10] на примере стеклообразных полиэпоксидов было показано, что давление, при котором происходит реологический взрыв P_{RV} , зависит от структуры полимера. Недавно для полимерных композитов мультифер-

роиков был обнаружен новый эффект: установлено, что реологический взрыв сопровождается радиочастотным сверхизлучением [13–16]. Вопросу о том, что происходит при реологическом взрыве с полимерной матрицей композиционного материала, практически не уделялось внимания [8–15], хотя очевидно, что изменение ее структуры и протекающие при этом физико-химические процессы оказывают значительное влияние на перенос зарядовой плотности и формирование радиочастотного импульса. Цель настоящей работы – выяснить, как структура линейных полимеров и их реологические свойства влияют на возникновение и параметры реологического взрыва.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования процессов при реологическом взрыве использовали ячейку высокого давления, которую помещали в машину сжатия ИС-500 (рис. 1а). Образцы полимера диаметром 10 мм и толщиной 2 мм подвергали быстрому одноосному сжатию при скорости сдвигания 0.5 ГПа/с. Ячейка (рис. 1а) электрически изолирована от прессового оборудования и состоит из наковальни Бриджмена, стальной обоймы и пуансонов, также электрически изолированных от обоймы, между которыми находится исследуемый обра-

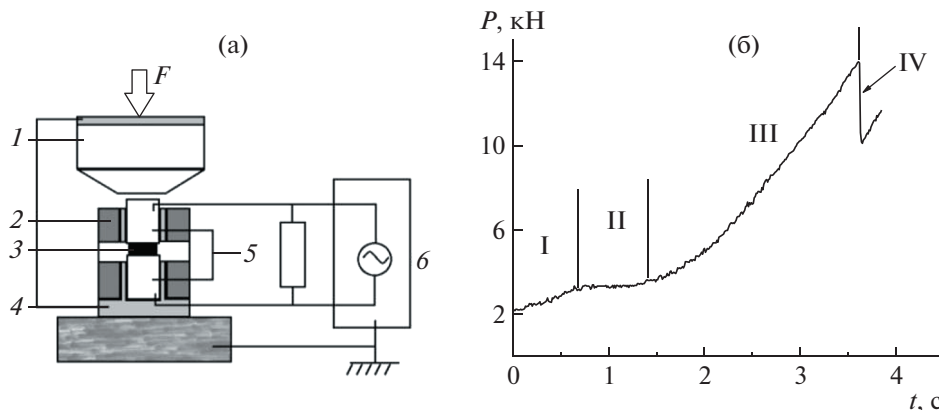


Рис. 1. Установка для исследования реологического взрыва (а) и диаграмма нарастания давления на образце ПЭ (б). Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

зещ. Пуансоны через сопротивление нагрузки 50 Ом соединены с двухканальным цифровым осциллографом “Tektronix MSO 200”. Ячейка позволяет регистрировать переменный ток $J(t)$, генерируемый электрической составляющей $E(t)$ электромагнитного излучения, возникающего в образце при возникновении реологического взрыва.

Исследовали образцы трех типов линейного ПЭ со средневязкостной молекулярной массой $M_n = 3.5 \times 10^4$, 3.0×10^5 и 1.0×10^6 [17, 18], степень разветвленности (число CH_3 -групп на 100 атомов С) 0.1 для ПЭ-1 и ПЭ-2, а также 0.05 для ПЭ-3. Для всех образцов дисперсность $D = 3.5$. Изотропные таблетки ПЭ получали прессованием порошков при 423 К и давлении 15 МПа. После прессования их охлаждали в воде со льдом.

Реологический взрыв инициировался при сдавливании образцов между двумя стальными (сталь ШХ-15) пуансонами (высота 18 мм, диаметр 15 мм). Далее образцы ПЭ, полученные после реологического взрыва при 300 К, исследовали с помощью сканирующей калориметрии (микроркалориметр ДСМ-3) и ЭПР-спектроскопии при 77 К (спектрометр трехсантиметрового диапазона SE/X-2547).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На диаграмме нарастания давления на образце перед возникновением реологического взрыва можно выделить четыре стадии (рис. 1б): I – неустановившаяся стадия ползучести полимера, II – установившаяся ползучесть, III – разрушение зажатой между стальными плоскостями части исходного образца, IV – реологический взрыв при давлении P_{RV} .

Оказалось, что длительность первой и второй стадии практически не зависит от длины цепи (ММ). Длительность третьей стадии (t_{III} – момент необратимого разрушения образца) зависит от M_n .

Из рис. 2а следует, что с увеличением M_n величина t_{III} линейно уменьшается. Значения P_{RV} также линейно уменьшаются с длиной полимерной цепи – чем больше M_n , тем меньше P_{RV} (рис. 2б).

Методом ДСК показано (рис. 2в), что теплота плавления ПЭ ΔH линейно изменяется в зависимости от M_n : с увеличением длины полимерной цепи ΔH уменьшается. В образцах, испытавших реологический взрыв, ΔH уменьшается по сравнению с исходным полимером. Для ПЭ с $M = 3.5 \times 10^4$ величина ΔH практически не меняется. По-видимому, это может быть связано с уменьшением степени кристалличности полимера в результате реологического взрыва и развала кристаллитов на меньшие по размеру.

Метод ЭПР показал, что в образцах ПЭ после реологического взрыва наблюдаются характерные сигналы (спектры ЭПР) с двуслойной анизотропией, $g_{\perp} = 2.007$ и $g_{\parallel} = 2.028$, принадлежащие радикалам RO_2 [19]. Их концентрация N_{RV} (в пересчете на 1 грамм ПЭ) линейно зависит от M_n (рис. 2г) – чем больше L , тем меньше радикалов RO_2 возникает в полимере после реологического взрыва.

Экспериментальные данные, приведенные выше, позволяют предположить, что реологический взрыв связан с накоплением упругой энергии в аморфной фазе ПЭ, а при реологическом взрыве осуществляется разрыв полимерных цепей с образованием радикалов $\cdot\text{RO}_2$. Можно допустить, что при этом происходит интенсивное образование и накопление дефектов различного рода, их слияние, приводящее к образованию микротрещин, стенки которых соединены между собой.

Подобные процессы должны сопровождаться переносом зарядовой плотности, так как механохимические реакции, приводящие к возникновению радикальных продуктов, связаны с появле-

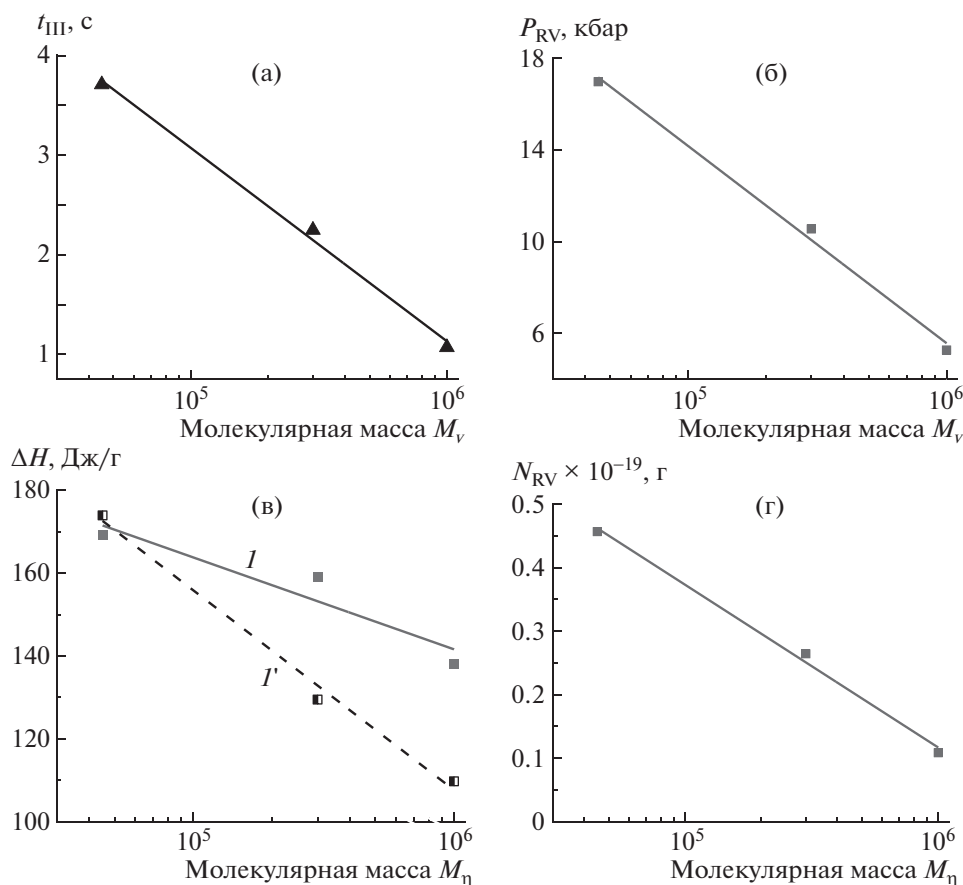


Рис. 2. Молекулярно-массовые зависимости времени t_{III} (а), P_{RV} (б), ΔH (в) и концентрации парамагнитных центров N_{RV} , возникающих в процессе реологического взрыва (г), для образцов ПЭ. в: I – исходные образцы, I' – образцы после реологического взрыва.

нием электрон-дырочной пары при отрыве атома водорода от полимерной цепи [10].

Очевидно, что при реологическом взрыве имеет место локальное размораживание молекулярной подвижности фрагментов макромолекул с частичной ионизацией отдельных атомов или фрагментов полимерной цепи, а за счет колебаний зарядов возникают электромагнитные волны, которые переносят эти заряды и ответственны за появление импульсов электрического тока. С помощью ячейки, показанной на рис. 1а, зарегистрированы импульсы электрического тока $J(t) \sim E(t)$, которые приведены на рис. 3а.

Фурье-образы сигналов $E(t) \sim J(t)$ имеют вид полосчатых спектров (рис. 3б). Поскольку такие спектры обусловлены излучением отдельных возбужденных молекул, не связанных или слабо связанных друг с другом, их можно описывать в рамках модели Лоренца для гармонического осциллятора с затуханием [20], которой соответствуют уравнения

$$\ddot{\mathbf{r}} = 2b\dot{\mathbf{r}} + \omega_0^2 \mathbf{r} = \frac{q}{m} \mathbf{E} \quad (1)$$

$$E(t) = E_0 e^{-i\omega t}, \quad (2)$$

где r – относительное положение атомов диполя, q – заряд диполя [20]. А так как при прохождении упругой волны r изменяется во времени, соответственно изменяется и вектор поляризации \mathbf{P} . Вынужденные колебания заряженных частиц приводят к колебаниям поляризации среды, которая для невзаимодействующих частиц одного типа описывается вектором поляризации \mathbf{P} , равным $n\mathbf{p}$, где n – концентрация частиц, а $\mathbf{p} = q\mathbf{r}$ – дипольный момент частицы. Тогда уравнение (1) можно переписать в виде

$$\ddot{\mathbf{p}} + \gamma\dot{\mathbf{p}} + \omega_0^2 \mathbf{p} = \epsilon_0 \omega_R^2 E(t) \quad (3)$$

Здесь $\omega_R^2 = \frac{e^2 n_0}{\epsilon_0 m}$, n_0 – максимальная концентрация осцилляторов, ω_R – характерная частота собственных колебаний зарядов, ω_0 – частота собственных колебаний зарядов для максимума полосы поглощения. Как правило, $\omega_0^2 = \omega_R^2 + \alpha^2$, $\alpha = \gamma$ – коэффициент затухания. Уравнение (3) используется для анализа спектров резонансных диэлектрических потерь. Его решение для мнимой части $\epsilon''(\omega)$ комплексной диэлектрической

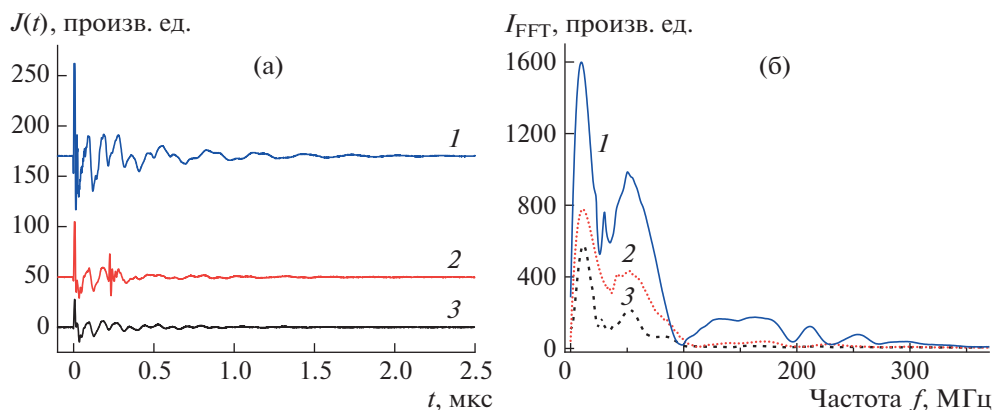


Рис. 3. Импульсы электрического тока $J(t)$ (а), фурье-образы сигналов $J(t)$ (б). $M_n = 3.5 \times 10^4$ (1), 3×10^5 (2) и 1×10^6 (3).

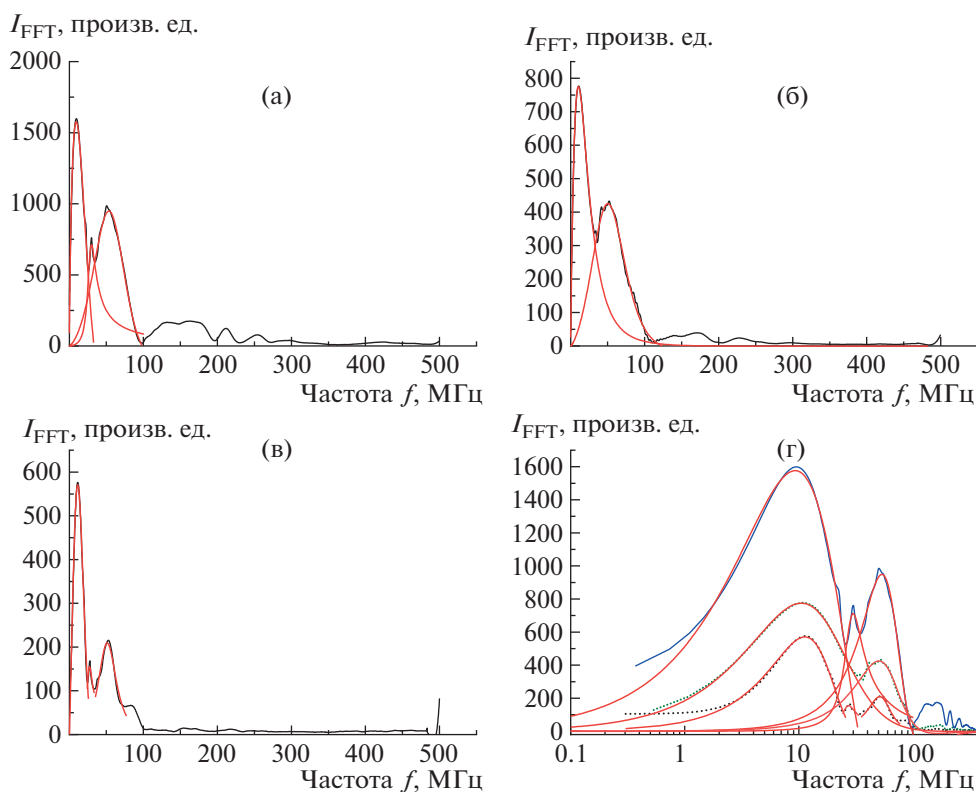


Рис. 4. Результаты аппроксимации фурье-образов сигналов $J(t)$ по модели Гаврилиака–Негами для образцов ПЭ с $M_n = 3.5 \times 10^4$ (а), 3×10^5 (б) и 1×10^6 (в); г – все образцы, частота представлена в логарифмическом масштабе. Точки – эксперимент, красные линии – аппроксимация по модели Гаврилиака–Негами.

проницаемости $\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega)$ – следующая формула:

$$\epsilon''(\omega) = \frac{2\Delta\epsilon\alpha\omega_R^2\omega}{(\omega_R^2 - \omega^2)^2 + 4\alpha^2\omega^2}, \quad (4)$$

где $\omega = 2\pi f$ – угловая частота, $\Delta\epsilon = (\epsilon_s - \epsilon_\infty)$. Из этого следует, что полосы радиочастотного излучения при реологическом взрыве можно анализи-

ровать методами спектроскопии диэлектрических потерь, например, с помощью модели Гаврилиака–Негами [21]:

$$\epsilon'' = \frac{\Delta\epsilon}{[1 + (if/f_0)^a]^b} \quad (5)$$

Результаты аппроксимации для наиболее выраженных пиков показаны на рис. 4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bridgman P.W.* // J. Phys. Rev. 1935. V. 48. P. 825.
2. *Bridgman P.W.* // J. Appl. Phys. 1937. V. 8. № 4. P. 328.
3. *Meade C., Jeanloz R.* // Nature. 1989. V. 339. P. 616.
4. *Holzhausen G.R., Johnson A.M.* // Tectonophysics. 1979. V. 58. № 3/4. P. 237.
5. *Sleep N.H., Blanpied M.L.* // Nature. 1992. V. 359. P. 687.
6. *Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е.* Кинетическая теория ползучести твердых тел. М.: Наука, 1974.
7. *Ярославский М.А.* Реологический взрыв. М.: Наука, 1982.
8. *Кечекьян А.С.* // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 2. С. 474.
9. *Ениколопян Н.С.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 9. С. 2289.
10. *Aleksandrov A.I., Alexandrov I.A., Prokofev A.I., Bubnov N.N.* // Russ. Chem. Bull. 1999. V. 48. № 9. P. 1599.
11. *Александров А.И., Метленкова И.Ю., Зеленецкий А.Н., Прокофьев А.И., Солодовников С.П., Бубнов Н.Н.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1997. № 9. С. 1622.
12. *Александров И.А., Гриценко О.Т., Перов Н.С., Гетманова Е.В., Оболонкова Е.С., Серенко О.А., Шевченко В.Г., Александров А.И., Музафаров А.М.* // Журн. техн. физики. 2013. Т. 83. № 1. С. 93.
13. *Aleksandrov A.I., Alexandrov I.A., Prokofev A.I.* // JETP Lett. 2013. V. 97. № 9. P. 546.
14. *Aleksandrov A.I., Aleksandrov I.A., Zezin S.B., Degtyarev E.N., Dubinskiy A.A., Abramchuk S.S., A.I. Prokofev A.I.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2016. V. 10. № 1. P. 69.
15. *Aleksandrov A.I., Shevchenko V.G., Aleksandrov I.A.* // JTP Lett. 2020. № 7. P. 43.
16. *Aleksandrov A.I., Shevchenko V.G., Aleksandrov I.A.* // Polymer Science A. 2018. V. 60. № 1. P. 74.
17. *Баулин А.А., Шалаева Л.Ф., Иванчев С.С.* // Докл. АН СССР. 1976. Т. 231. № 2. С. 413.
18. *Зубов Ю.А., Чвалун С.Н., Озерин А.Н., Щирец В.С., Селихова В.И., Озерина Л.А., Чичагов А.В., Аулов В.А., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26А. № 8. С. 1766.
19. *Блюменфельд Л.А., Воеводский В.В., Семенов А.Г.* Применение электронного резонанса в химии. Новосибирск: Изд-во Сибирского отд. АН СССР, 1962.
20. *Lorentz H.A.* // Phys. Zeitschrift. 1899. V. 498. P. 514.
21. *Kremer F.* // Broadband Dielectric Spectroscopy / Ed. by F. Kremer, A. Schönhal. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2003. P. 60.