

Крейзы в плазмомодифицированных полимерных материалах

© М.А. Курбанов,¹ И.С. Рамазанова,¹ В.А. Гольдаде,^{2,3} А.Ф. Нуралиев,¹ Ф.Ф. Яхьяев,¹ З.А. Дадашов,¹
Г.Х. Гусейнова,¹ Б.Г. Худаяров¹

¹ Институт физики НАН Азербайджана,
Az-1143 Баку, Азербайджан

² Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого НАН Беларуси,
246050 Гомель, Беларусь

³ Гомельский государственный университет им. Франциска Скорины,
246019 Гомель, Беларусь
e-mail: mKurbanov@physics.ab.az

Поступило в Редакцию 3 октября 2019 г.

В окончательной редакции 3 октября 2019 г.

Принято к публикации 16 декабря 2019 г.

Изложены результаты исследования по формированию крейзовых центров в плазмомодифицированных полимерах. Показано, что в результате плазменной модификации происходят процессы окисления, деструкции и сшивания полимера, в результате которых создаются условия для образования крейзовых центров и, следовательно, крейзов.

Ключевые слова: крейзы, плазмомодифицированные полимеры, плазма электрического разряда, барьерный разряд, газовые включения.

DOI: 10.21883/JTF.2020.06.49286.324-19

Введение

Ранее нами было показано, что с использованием плазмы электрического разряда можно создать в полимерах центры крейзообразования [1]. Были предложены методики плазменной модификации полимеров и оптимизирована технология получения центров крейзообразования, изучено влияние внешних факторов (амплитуда электрического напряжения, время воздействия, толщина исследуемой пленки и воздушного зазора, где возникал электрический разряд) [1–4].

Однако до сих пор не изучен механизм формирования крейзовых центров в условиях действия плазмы электрического разряда.

Цель настоящей работы — изучение особенностей формирования крейзовых центров в полиэтилене, модифицированном плазмой электрического разряда.

Методика эксперимента

Методика модифицирования полимерной пленки с применением плазмы электрического разряда в воздушном зазоре, ограниченном диэлектрическими барьерами, подробно описана нами в работах [1,5,6]. Ориентационную вытяжку образцов осуществляли в специальной ячейке, описанной нами в работе [1].

В качестве исследуемых образцов были использованы пленки из полиэтилена (ПЭ) длиной 30 мм, шириной 15.5 мм и толщиной 75 мкм. Величину эффективной пористости вычисляли по методике, приведенной в работе [7].

Пористость в эффективном объеме пленок формировали при следующих технологических режимах:

- процесс растяжения проводили в среде атмосферы;
- скорость растяжения составляла 2.5 mm/min;
- объем образца определяли через каждые 35% деформации, и это продолжалось до достижения деформации 210% (35, 70, 105, 140, 175, 210%).

Полученные экспериментальные результаты являются средним значением из 10–11 опытов.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Результаты исследования позволяют предположить, что в условиях плазмы электрического разряда происходит предпочтительно сшивание полимера вдоль оси плазменного канала.

На рис. 1 и 2 приведены структурные изменения полимера в условиях действия плазмы электрического разряда [5,8].

Как видно из рис. 2, после действия частичного разряда в воздухе ПЭ интенсивно окисляется и это сопровождается появлением новых полос поглощения, из которых наиболее выраженными являются полосы при 3400–3200 см⁻¹ (ОН-группы), 1750–1720 см⁻¹ (C=O-группы), 1210–1180 см⁻¹ (–C–O–C-группы).

Изменение ИК-спектра ПЭ под действием разрядов свидетельствует об одновременном протекании в полимере двух конкурирующих процессов: деструкции полимерных цепей и их сшивании (образование кислородных мостиков).

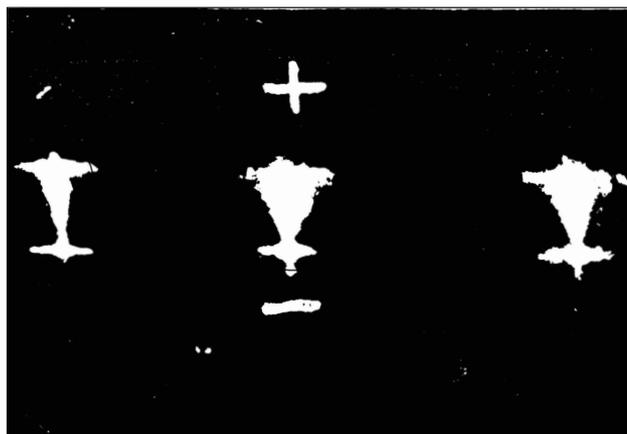


Рис. 1. Оптическая картина развития плазменного канала разряда в воздушном зазоре, ограниченном диэлектрическими барьерами.

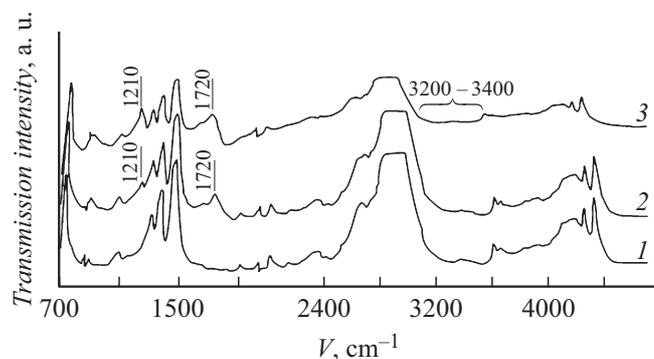


Рис. 2. ИК-спектры пленки ПЭ после действия частичных разрядов (ЧР) при различных величинах приложенного напряжения (U): 1 — исходный образец; 2 — $U = 12$ kV.eff; 3 — $U = 18$ kV.eff. Толщина воздушного зазора $d = 2$ mm, время выдержки пленок после обработки $t = 20$ h.

На рис. 3 показана зависимость эффективной активной пористости (W) от величины деформации (%) исходного и плазмомодифицированного полиэтилена [9,10].

Видно, что величина эффективной объемной пористости плазмомодифицированного ПЭ гораздо больше, чем исходного. Причина возникновения этого эффекта, по-видимому, связана с физико-химическими изменениями структуры ПЭ в условиях действия плазмы электрического разряда.

На рис. 4 видно, что сравнительное изменение ширины плазмомодифицированных и исходных образцов ПЭ практически одинаково.

В то же время изменение толщины образцов плазмомодифицированного ПЭ несколько меньше, чем у исходных образцов (рис. 5).

Причиной этого эффекта, по нашему мнению, является возникновение С—О—С-мостиков между макромолекулами, препятствующих изменению толщины образцов

и, следовательно, увеличению эффективной объемной пористости.

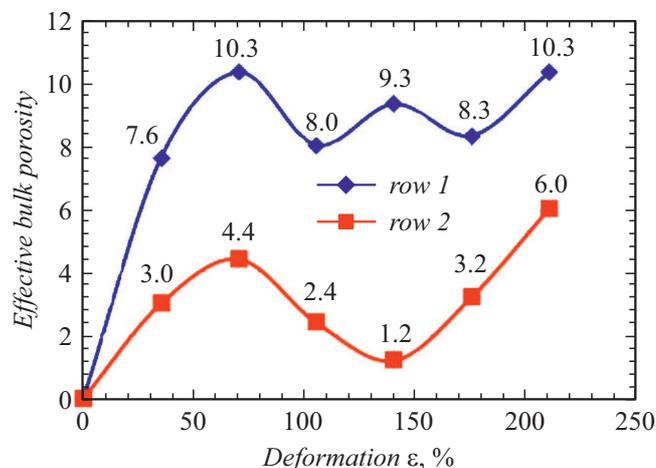


Рис. 3. Зависимость эффективной активной пористости (W) ПЭ от величины деформации (%). 1 — после плазменной обработки; 2 — без предварительной плазменной обработки.

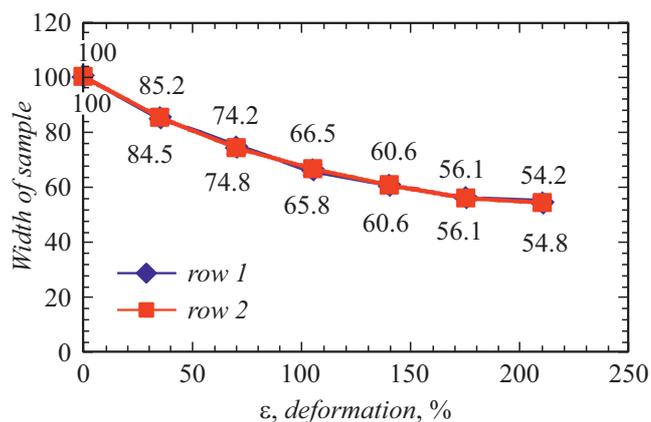


Рис. 4. Изменение ширины образцов в процессе деформации.

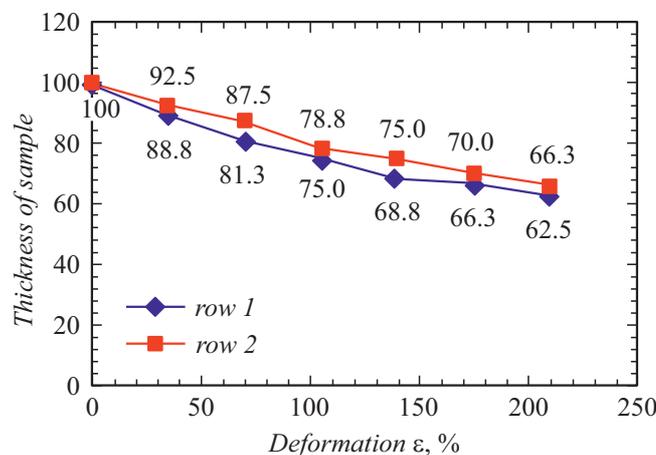


Рис. 5. Изменение толщины образцов в процессе деформации.

Заключение

Плазменная модификация полиэтилена приводит к увеличению эффективной объемной пористости при крейзообразовании за счет формирования С–О–С-мостиков между макромолекулами по направлению развития плазменного канала.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда развития науки при президенте Азербайджанской республики (грант № EIF-BGM-2BRFTF-1-2012/2013) и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № T13A3-028).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Курбанов М.А., Гольдаде В.А., Зотов С.В., Рамазанова И.С., Нуралиев А.Ф., Яхьяев Ф.Ф., Юсифова У.В., Худаяров Б.Г. // ЖТФ. 2018. Т. 88. Вып. 7. С. 995–999.
- [2] Гусев А.И. Наноматериалы, структуры и технологии. М.: Физматлит, 2009. 414 с.
- [3] Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 672 с.
- [4] Чвалун С.Н. // Полимерные нанокompозиты. Природа. 2000. № 7. С. 22–30.
- [5] Курбанов М.А. Автореф. канд. дис. Электрический разряд в воздушном зазоре, ограниченном диэлектриками. Баку, 1974. 153 с.
- [6] Лулин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н. Физическая химия озона. М.: Изд-во МГУ, 1998.
- [7] Никонорова Н.И., Трофимчук Е.С., Семенова Е.В., Вольинский А.Л., Бакеев Н.Ф. // ВМС. Серия А. 2000. Т. 42. № 8. С. 1298–1306.
- [8] Багиров М.А., Курбанов М.А., Шкилев А.В. // ЖТФ. 1971. Т. 41. Вып. 6. С. 25.
- [9] Вольинский А.А., Бакеев Н.Ф. Структурная самоорганизация аморфных полимеров. М.: Физматлит, 2005. 232 с.
- [10] Гольдаде В.А., Зотов С.В., Овчинников К.В., Курбанов М.А., Байрамов А.А., Нуралиев А.Ф. // Материалы, технологии, инструменты. 2015. Т. 20. № 1. С. 82–86.