

УДК 541.64:539.3:532.135

## ИЗМЕНЕНИЕ МИКРОТВЕРДОСТИ ПОЛИЭТИЛЕНА И ПОЛИПРОПИЛЕНА В РЕЗУЛЬТАТЕ ПЛАСТИЧЕСКОГО ТЕЧЕНИЯ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ<sup>1</sup>

© 1998 г. В. А. Жорин, Л. Л. Мухина\*\*, И. В. Разумовская\*\*

\*Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук  
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

\*\*Московский педагогический государственный университет им. В.И. Ленина  
119882 Москва, ул. М. Пироговская, 1

Поступила в редакцию 05.08.97 г.

Принята в печать 12.01.98 г.

Исследовали зависимости микротвердости от глубины вдавливания индентора в образцах ПЭНП, ПЭВП и ПП, подвергнутых пластическому течению под давлением 2 ГПа на аппарате высокого давления типа наковален Бриджмена при комнатной температуре. Для всех выбранных полимеров микротвердость понижалась в результате обработки под высоким давлением. Конечная микротвердость полимеров зависит от материала, из которого сделаны наковальни – сталь ХВГ или твердый сплав ВК 6. На величину микротвердости полимеров оказывают влияние также электрические и магнитные поля, приложенные к полимерным образцам в процессе деформирования под давлением.

### ВВЕДЕНИЕ

Совместное воздействие одноосного сжатия и сдвиговых напряжений, осуществляющееся на аппаратуре высокого давления типа наковален Бриджмена, приводит к тому, что в твердых телах реализуются деформации кручения, величину которых можно варьировать от нескольких десятков до сотен процентов. При таких больших степенях пластических деформаций процесс деформирования можно называть процессом пластического течения. В случае полимеров при давлениях меньше 0.3–0.4 ГПа может происходить проскальзывание наковален по поверхности образца, а при более высоких давлениях деформирование осуществляется по внутренним слоям вещества.

В процессе пластического течения при давлениях 1–2 ГПа полимерные материалы существенно изменяют свои свойства [1]. Для всех полимерных материалов характерно снижение ММ. В кристаллических и аморфно-кристаллических полимерах происходит разрушение кристаллической решетки, в ряде случаев до полной аморфизации, и формируются протяженные межфазные границы. При этом уменьшается подвижность макроцепей в аморфной фазе, что может быть связано с ориентационными процессами.

Воздействие высокого давления на диэлектрики приводит к изменению их электронных свойств, что проявляется в изменении электропроводности. Пленки полимеров толщиной 30 мкм при сжатии на наковальнях до давления 2 ГПа переходят в высокопроводящее состояние [1]. В обычных условиях в месте контакта металла и диэлектрика электроны выходят из металла в диэлектрик на небольшую глубину, что приводит к образованию двойных электрических слоев. Переход полимерных образцов в высокопроводящее состояние свидетельствует о том, что воздействие высокого давления значительно увеличивает глубину проникновения электронов в диэлектрик.

Формируемые в образцах в процессе пластического течения структурные дефекты и межфазные границы могут являться ловушками для электронов, инжектируемых из металла наковален в материал образца.

Таким образом, деформирование полимеров под высоким давлением с точки зрения состояния электронной подсистемы полимера существенно отличается от пластического деформирования в обычных условиях. Можно ожидать, что воздействие на электронную подсистему полимера при деформировании в условиях одноосного сжатия, будет приводить к таким изменениям свойств полимера, которые сохраняются и после прекращения действия высокого давления.

Одним из возможных способов воздействия на электронную подсистему твердого тела в

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-03-32718а).

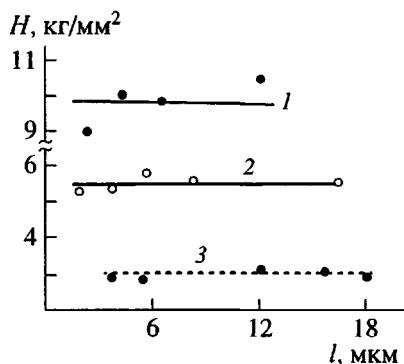


Рис. 1. Зависимости микротвердости  $H$  от глубины вдавливания индентора  $l$  для исходных образцов: 1 – ПП, 2 – ПЭВП, 3 – ПЭНП.

условиях деформирования при высоком давлении является наложение электрических и магнитных полей.

Цель настоящей работы – исследование влияния различных электрофизических факторов на изменение свойств полимеров при пластическом течении под высоким давлением.

Исследовать пластические свойства полимерных материалов после обработки их на наковальнях Бриджмена на стандартной испытательной аппаратуре невозможно. В связи с этим представляется большой интерес измерение микротвердости полимеров после пластического течения под высоким давлением.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовали изотактический ПП ( $M_w = 3.5 \times 10^5$ ,  $M_n = 7.7 \times 10^4$ , показатель текучести расплава 1.8 г/10 мин, степень кристалличности 58%, температура плавления  $T_{пл} = 438$  К), ПЭВП ( $M_w = 1.8 \times 10^5$ ,  $M_n = 1.22 \times 10^4$ , показатель текучести расплава 3.54 г/10 мин, степень кристалличности 73%) и ПЭНП, соответствующий ГОСТ 16303-080 (показатель текучести расплава 8 г/мин,  $T_{пл} = 377$  К).

Использовали как порошкообразные образцы с размером частиц до 50 мкм, так и пленки, приготовленные методом горячего прессования из соответствующих порошков; толщина исходных пленок составляла 120–10 мкм.

Сжатие образцов до давления 2 ГПа проводили на наковальнях из стали ХВГ, закаленных до твердости ~500 кг/мм<sup>2</sup>, или на наковальнях из твердого сплава ВК 6, твердость ~800 кг/мм<sup>2</sup>. Рабочие поверхности наковален диаметром 20 мм притирали алмазной пастой (8 класс обработки). Деформирование образцов осуществляли при комнатной температуре; угол поворота наковален составлял 500°. После обработки под давле-

нием как исходно порошкообразные, так и пленочные образцы представляли собой прозрачные пленки толщиной 80–100 мкм. Наковальни изолировали от корпуса пресса с помощью поронита толщиной ~2 мм. Магнитное поле создавали с помощью электромагнита. Поле было направлено перпендикулярно плоскости образца, т.е. плоскости пластического течения. Напряженность поля в зазоре между рабочими поверхностями наковален составляла ~3–4 кГс.

При измерениях микротвердости по Виккерсу определяют среднее контактное давление, создаваемое на поверхности исследуемого образца при вдавливании четырехгранной алмазной пирамидки. Метод микровдавливания состоит в измерении размеров микроотпечатков, остающихся на поверхности исследуемого материала после удаления индентора с нагрузкой [2, 3]. Микротвердость полимерных образцов измеряли на твердомере ПМТ-3 при комнатной температуре; величину нагрузок варьировали от 0.5 до 30 г. В образцах, подвергнутых воздействию высокого давления, микротвердость определяли на расстоянии 6–7 мм от центра. Одно только сжатие полимерных пленок до давления 2 ГПа не приводило к каким-либо заметным изменениям микротвердости полимеров.

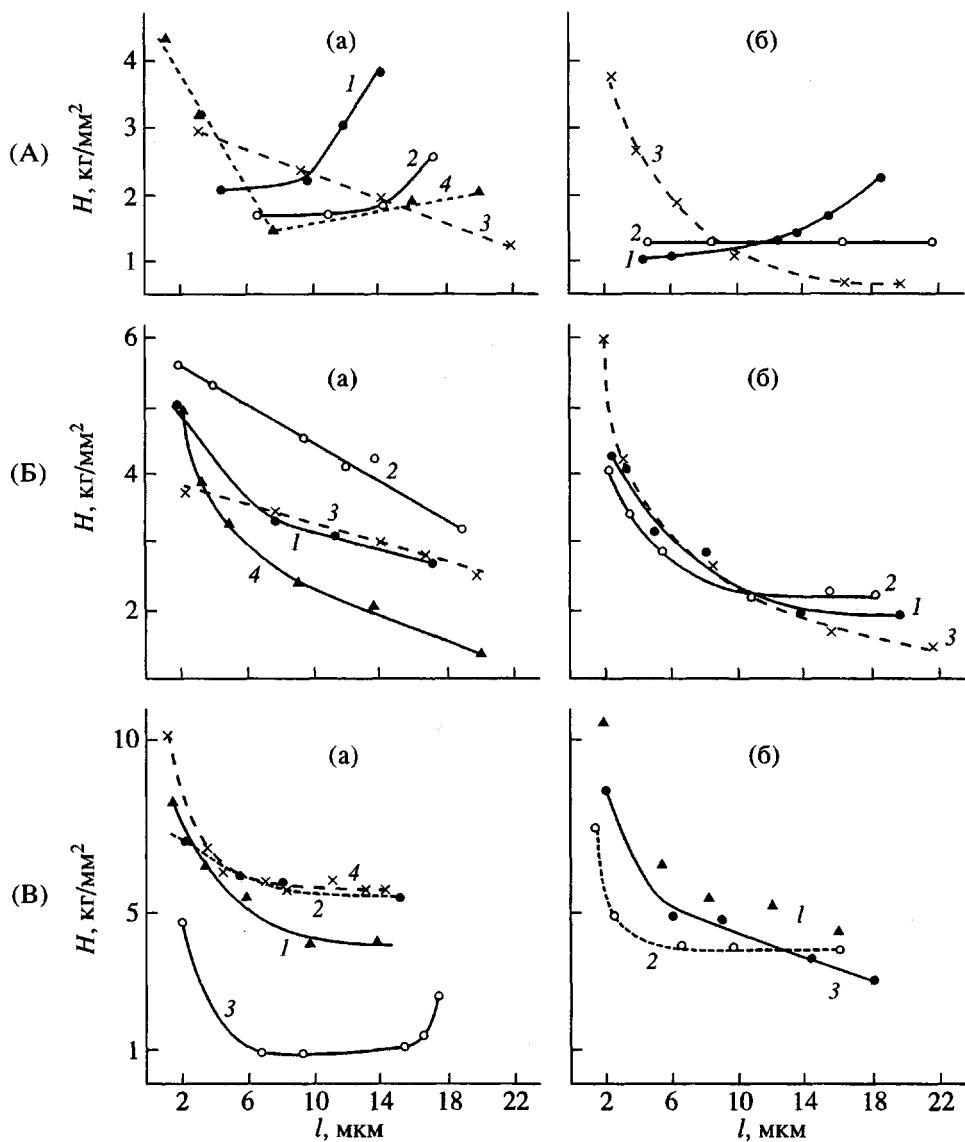
При каждой нагрузке на индентор проводили по 8–10 вдавливаний, и микротвердость рассчитывали как среднее значение. При этом отклонения от среднего значения не превышали ~15%.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наиболее широко метод микровдавливания используется для определения механизма деформации, присущего исследуемому объекту. Для этого изучают температурно-временные зависимости микротвердости. На основе подобных измерений можно разделить отдельные виды деформаций и оценить их вклад в процесс деформирования [4].

Для материалов, в которых существует градиент механических свойств по глубине, метод микровдавливания является наиболее информативным [5]. Согласно работе [6], для структурно однородных материалов микротвердость не зависит от глубины вдавливания. В то же время зависимость микротвердости от глубины вдавливания индентора можно изменить, облучив образцы УФ- или рентгеновским излучением.

На рис. 1 приведены зависимости микротвердости  $H$  от глубины вдавливания индентора  $l$  для исходных пленок полимеров. Зависимости  $H$  от  $l$  указывают на однородность структуры полимерных пленок, полученных методом горячего прессования.



**Рис. 2.** Зависимости микротвердости  $H$  от глубины вдавливания  $l$  для образцов ПЭНП (А), ПЭВП (Б) и ПП (В) после обработки под давлением 2 ГПа (угол поворота наковален 500°): а – наковальни из стали ХВГ, б – наковальни из твердого сплава ВК 6. 1 – исходный образец в виде порошка; 2 – исходный образец в виде пленки; 3 – порошкообразный образец, обработанный на изолированных наковальнях; 4 – порошкообразный образец, обработанный в присутствии магнитного поля.

На рис. 2 приведены результаты измерений микротвердости полимеров после пластического течения. Отметим несколько особенностей, присущих всем исследованным полимерам. Во-первых, микротвердость существенно зависит от исходного состояния образцов, т.е. от того, подвергались ли обработке под давлением пленки или порошки полимеров. Кроме того, микротвердость зависит от материала наковален. В случае ПЭВП и ПП деформирование под давлением приводило к существенному снижению микротвердости, причем этот эффект был сильнее для более глубоких слоев образца.

Как видно из рис. 2А, микротвердость ПЭНП выше в том случае, когда обработке под давлением подвергались порошкообразные образцы. Микротвердость образцов, обработанных на наковальнях из стали ХВГ, выше, чем у образцов, обработанных на наковальнях из твердого сплава ВК 6. С увеличением глубины вдавливания микротвердость имела тенденцию к росту, которая для образцов, полученных на стальных наковальнях, выражена более ярко, чем в случае наковален из твердого сплава. Резкий рост микротвердости для исходно порошкообразных образцов начинается при меньших глубинах вдавливания

индентора, чем для пленочных образцов. У пленочных образцов, обработанных на наковальнях из твердого сплава, вообще отсутствует изменение микротвердости с глубиной вдавливания индентора, т.е. у этих образцов сохранилась однородная структура.

Микротвердость образцов ПЭВП (рис. 2Б) уменьшалась с ростом глубины вдавливания индентора. При этом образцы, обработанные на разных наковальнях, несколько отличались не только по характеру зависимости  $H$  от  $l$ , но и по абсолютным величинам микротвердости. В случае стальных наковален микротвердость исходно пленочных образцов оказалась выше, чем у исходно порошкообразных, а для наковален из твердого сплава исходное состояние образцов (порошок или пленка) практически не оказывало влияния на зависимости  $H$  от  $l$ .

Для ПП (рис. 2В) различия между зависимостями микротвердости от глубины вдавливания невелики, однако и в этом случае четко прослеживается различие в значениях микротвердости для разных исходных состояний образцов и для наковален, изготовленных из разных материалов.

Обнаруженное влияние материала наковален на зависимости микротвердости образцов от глубины вдавливания вряд ли можно связать с различием в твердости самих наковален. Однако для проверки влияния этого фактора пленочные образцы ПП были обработаны под давлением в условиях, когда для сжатия использовали одну наковальню из стали ХВГ, а другую из твердого сплава. Микротвердость измеряли как со стороны наковальни из твердого сплава, так и с другой стороны. Результаты обеих серий измерений совпадали между собой, а также с данными, полученными на пленочных образцах ПП, обработанных на наковальнях из стали ХВГ.

Согласно данным [7], изменения кристаллической структуры полиолефинов, возникающие в процессе пластического течения при воздействии высокого давления, не зависят от исходного состояния образцов (пленка или порошок), толщины исходных пленок, ММ и разветвленности полимера.

Можно предположить, что различия в микротвердости образцов, обработанных на наковальнях, изготовленных из разных материалов, связаны с различиями в их электрофизических свойствах – электропроводности, работе выхода электрона и т.д. Различия в этих свойствах материалов наковален неизбежно должны проявиться при формировании двойных электрических слоев, образовании механоэлектретов и т.д. в процессе пластического течения тонкой полимерной пленки под высоким давлением.

Возможной причиной обнаруженного различия в значениях микротвердости для порошкообразных и пленочных образцов является наличие в порошках большой свободной поверхности, на которой могут находиться заряды. Об этом свидетельствует то, что уже при нанесении порошков полимеров на рабочие поверхности наковален полимеры сильно электризовались.

Все описанные выше результаты были получены на заземленных наковальнях. Для изучения возможного влияния на микротвердость образцов электрических полей, возникающих в образцах при их обработке под высоким давлением, исходные порошкообразные полимеры были обработаны на наковальнях, изолированных от корпуса пресса.

Полученные результаты существенно различаются для разных полимеров. Так, в случае ПЭНП изолирование наковален приводило к радикальному изменению зависимости микротвердости от глубины вдавливания как для наковален из стали, так и для наковален из твердого сплава. В случае ПЭВП зависимости  $H$  от  $l$  практически не изменялись. Для ПП, обработанного на стальных наковальнях, различие выражено очень сильно, а в случае наковален из твердого сплава оно невелико.

Одним из эффективных способов воздействия на поведение зарядов, которые могут возникать в полимерных материалах в процессе пластического течения при высоком давлении, является наложение магнитного поля. Учитывая это, пластическое деформирование порошкообразных образцов при давлении 2 ГПа было проведено в присутствии магнитного поля напряженностью 3–4 кГс. Магнитное поле включали перед началом деформирования, когда образец уже находился в сжатом состоянии, и выключали после остановки пластического течения перед сбросом давления.

Во всех случаях воздействие магнитного поля проявлялось в зависимостях микротвердости от глубины вдавливания индентора. Тот факт, что для разных образцов влияние магнитного поля индивидуально, свидетельствует о различиях в поведении зарядов, возникающих в образцах в процессе пластического течения под высоким давлением.

Таким образом, в результате воздействия высокого давления и сдвиговых деформаций наблюдается снижение микротвердости для всех исследованных полимеров. Если исходные пленочные образцы имели однородную структуру (их микротвердость не зависела от глубины вдавливания индентора), то после обработки под давлением их структура становится неоднородной.

Изменить вид зависимости микротвердости от глубины вдавливания индентора можно, изменения материал наковален или напряженность электрического поля, возникающего в образце в процессе деформирования под давлением. На вид зависимости  $H$  от  $l$  может оказывать влияние магнитное поле, приложенное к образцу в процессе его деформирования, если на образец действует внешнее давление.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жорин В.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 4. С. 559.
2. Бартенев Г.М., Разумовская И.В. // Механические и тепловые свойства и строение неорганических стекол. М.: Наука, 1972.
3. Григорович В.К. // Новое в области испытаний на микротвердость. М.: Наука, 1974. С. 21.
4. Матухина Е.В., Мухина Л.Л., Разумовская И.В., Мокрушин А.Д., Комарицкий Б.А. // Органические полупроводниковые материалы: физика и применение. Пермь: Изд-во Пермского гос. ун-та, 1981. Вып. 4. С. 94.
5. Терновский А.П., Алексин А.С., Шоршоров М.Х., Малов Ю.В., Артемов А.С. // Новое в области испытаний на микротвердость. М.: Наука, 1974. С. 71.
6. Вагиня С.А., Малика И.П., Упит Г.П. // Новое в области испытаний на микротвердость. М.: Наука, 1974. С. 272.
7. Жорин В.А., Киссин Ю.В., Луизо Ю.В., Фридман Н.М., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 12. С. 2677.

### Variation of the Microhardness of Poly(ethylene) and Poly(propylene) as a Result of Plastic Flow under High Pressure

V. A. Zhorin\*, L. L. Mukhina\*\*, and I. V. Razumovskaya\*\*

\* Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia

\*\* Moscow State Pedagogical University,  
Malaya Pirogovskaya ul. 1, Moscow, 119882 Russia

**Abstract**—Dependence of the microhardness on the indenter penetration depth was studied for the samples of LDPE, HDPE, and PP subjected to plastic flow at room temperature and a pressure of 2 GPa in a high-pressure device of the Bridgman anvil type. In all polymers studied, the microhardness decreased upon the high-pressure treatment. The final microhardness of a polymer was found to depend on the anvil material (KhVG steel or VK 6 hard alloy) and on the electric and magnetic fields applied to the polymer samples in the course of deformation under pressure.