

УДК 541.64:539.3.532.135

## МИКРОТВЕРДОСТЬ РЯДА ПОЛИМЕРОВ ПОСЛЕ 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. Семенова 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 27.01.98 г.

Исследовали распределение микротвердости по глубине в образцах ряда полимеров (поликарбонат, полисульфон, ПЭТФ, полиакриламид, полиамид-6, ПП, целлюлоза, ПВХ) после совместного воздействия давления 2 ГПа и сдвиговых напряжений. Обработка под давлением приводила к понижению общего уровня микротвердости по сравнению с микротвердостью исходных образцов. Динамика изменения микротвердости с глубиной вдавливания индентора зависела от природы материала, из которого были сделаны сжимающие наковальни.

### ВВЕДЕНИЕ

Наличие большого количества структурных дефектов существенным образом влияет на физико-механические свойства твердых тел различной химической природы. Существуют различные способы создания структурных дефектов в твердых телах – термические, механические, радиационные. Одним из эффективных приемов воздействия на структуру твердого тела является обработка веществ на аппаратах высокого давления типа наковален Бриджмена. Известно, что после деформирования под давлением 1–6 ГПа кристаллическая структура как металлов [1], так и полимеров [2] приближается к рентгеноаморфной. Столь сильные изменения структуры в случае интерметаллида TiNi приводили к увеличению микротвердости в образцах от ~100 до ~800 кг/мм<sup>2</sup>; для полимеров измерения микротвердости после деформирования под высоким давлением на наковальнях Бриджмена до сих пор не проводили.

При обработке на наковальнях Бриджмена полимеры деструктируют. Так, по данным работы [3] ММ в ПЭ уменьшается на ~20%, в ПП – на 80%, а в целлюлозе – в 10 раз [4].

Для высококристаллических и аморфно-кристаллических полимеров пластическое деформирование под высоким давлением приводит к разрушению кристаллической структуры. Данные для аморфно-кристаллических полимеров свидетельствуют о том, что после пластического деформирования под высоким давлением, проводимом

на наковальнях Бриджмена, в аморфной фазе присутствуют области с повышенной плотностью.

В работе [5] на примере ПЭ было показано, что структура, формируемая при деформировании под высоким давлением, не зависит от того, в каком виде находились исходные образцы (порошок или пленка, полученная горячим прессованием), молекулярной массы полимера, степени разветвленности полимерной цепи, наличия предварительной ориентации в пленочных образцах, материала, из которого были сделаны наковальни. Изменения структуры полимера при выбранном давлении определялись только степенью деформации – углом поворота наковален.

В связи с изложенным выше были проведены измерения микротвердости различных полимеров – высококристаллических, аморфно-кристаллических и аморфных, подвергнутых деформированию под высоким давлением на аппарате высокого давления типа наковален Бриджмена.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе обработке под давлением подвергали следующие полимеры: полисульфон – аморфный полимер с  $M \sim 15 \times 10^4$ ; ПВХ – степень полимеризации 500, степень кристалличности 8%; поликарбонат с  $M \sim 8 \times 10^4$  и  $T_{\text{пп}} = 503$  К; полиамид-6 с  $T_{\text{пп}} = 496$  К, степень кристалличности ~40%; ПЭТФ с  $M \sim 3 \times 10^4$ , степень кристалличности ~40%; изотактический ПП с  $\bar{M}_w = 3.5 \times 10^5$ ,  $\bar{M}_n = 7.7 \times 10^4$ , показатель текучести расплава 1.8 г/10 мин, степень кристалличности 58%,  $T_{\text{пп}} =$

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

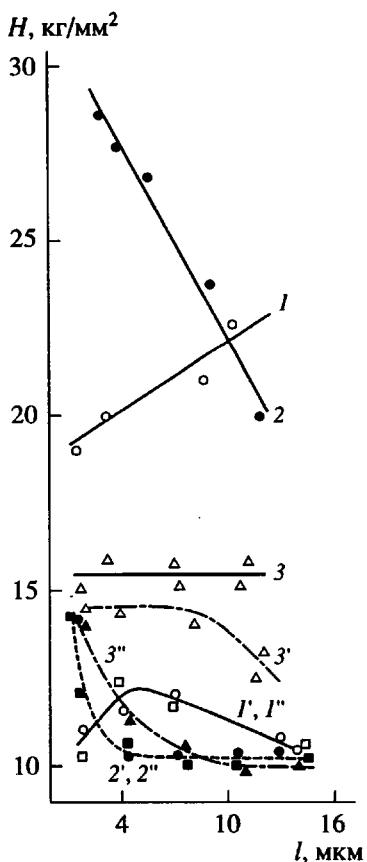


Рис. 1. Зависимость  $H$  от  $l$  для ПК (1, 1', 1''), ПЭТФ (2, 2', 2'') и полисульфона (3, 3', 3''). 1–3 – исходные полимеры, 1'–3' – полимеры после обработки под давлением 2 ГПа на наковальнях из стали ХВГ, 1''–3'' – из твердого сплава ВК 6.

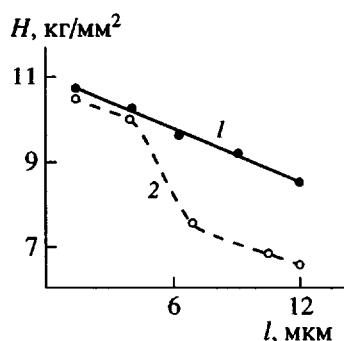


Рис. 2. Зависимость  $H$  от  $l$  для ПВХ после обработки под давлением 2 ГПа на наковальнях из стали ХВГ (1) и из твердого сплава ВК 6 (2).

= 438 К; порошкообразная мелкокристаллическая целлюлоза фирмы "Арбоцель" (ФРГ) со степенью полимеризации ~500; полиакриламид был получен из мономера в процессе обработки на наковальнях при давлении 2 ГПа (полимер аморфен).

Исходные образцы выбранных полимеров представляли собой пленки толщиной 200 мкм, полученные методом горячего прессования; целлюлозу наносили на рабочие поверхности наковален в виде порошка; после обработки под давлением вещество представляло собой прозрачные пластиинки.

Обработку образцов под давлением проводили на наковальнях из каленой стали ХВГ с твердостью ~500 кг/мм<sup>2</sup> при этом рабочие поверхности наковален притирали алмазной пастой (8 класс обработки) и твердого сплава ВК 6 с твердостью ~800 кг/мм<sup>2</sup>, рабочие поверхности которых также притирали алмазной пастой. Диаметр рабочих поверхностей наковален равен 20 мм; давление, при котором проводили деформирование образцов, составляло 2 ГПа, а угол поворота наковален – 500°. Время между завершением обработки под давлением и началом измерений микротвердости 2 ч.

Микротвердость по Виккерсу измеряли на приборе ПМТ-З при вдавливании алмазной пирамидки в исследуемый материал на расстоянии ~7 мм от центра образца, при этом размеры отпечатков обычно не превышали 100 мкм; нагрузки на индентор варьировали от 0.5 до 20 г, а время вдавливания составляло 10–15 с. Толщину образцов, прошедших обработку под давлением в месте измерения микротвердости, изменяли от 50 до 80 мкм. Разброс величин не превышал 10–15%.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выбранные для исследования полимеры существенно отличались друг от друга не только значениями микротвердости, но и ходом зависимостей микротвердости от глубины вдавливания индентора ( $H$ - $l$ -зависимости). Единственными полимерами, для которых величина  $H$  не зависела от глубины вдавливания, являлись полисульфон и ПВХ. Согласно работе [6], в том случае, когда  $H$  не зависит от  $l$ , структура вещества является однородной. Таким образом, часть выбранных для обработки под давлением полимеров обладала однородной по глубине структурой, а часть – неоднородной.

Неоднородность образцов, приготовленных методом горячего прессования, может быть связана с различием в надмолекулярной структуре поверхностных и глубинных слоев, обусловленным несколько различающимися условиями, в которых происходит формирование надмолекулярной структуры. Это различие может быть связано, например, с разной скоростью отвода тепла из поверхностных и глубинных слоев образца при формировании полимерной пленки и т.д. Кроме того, на поверхности могут быть адсорбированы различные атомы и молекулы, которые также

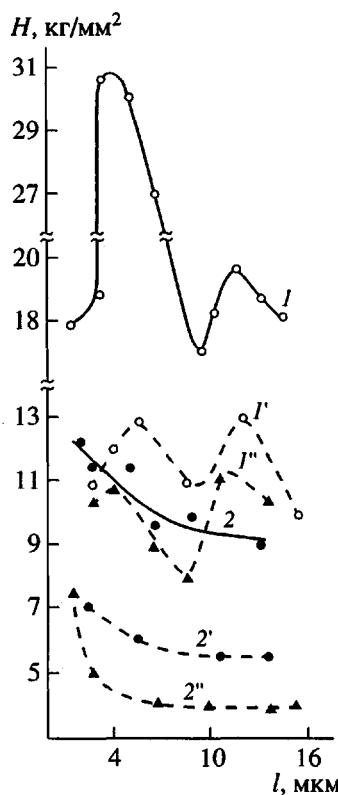


Рис. 3. Зависимость  $H$  от  $l$  для полиамида-6 (1, 1', 1'') и ПП (2, 2', 2''). 1, 2 – исходные полимеры; 1', 1'', 2', 2'' – полимеры после обработки под давлением 2 ГПа на наковальнях из стали ХВГ (1', 2') и из твердого сплава ВК 6 (1'', 2'').

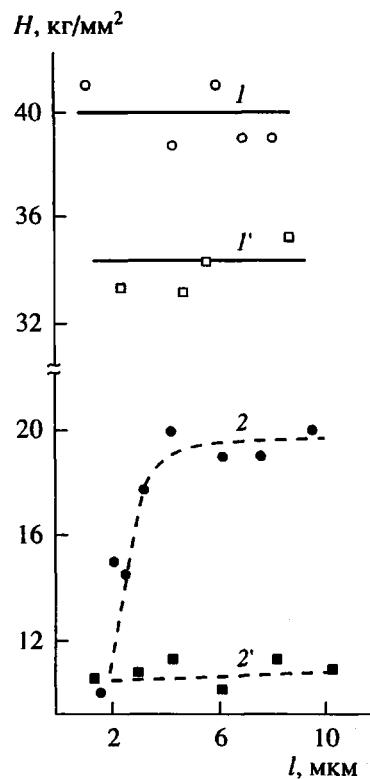


Рис. 4. Зависимость  $H$  от  $l$  для полиакриламида (1, 1') и целлюлозы (2, 2') после обработки на наковальнях из стали ХВГ (1, 2) и из твердого сплава ВК 6 (1', 2').

могут изменить свойства приповерхностных слоев полимера.

Из работы [6] известно, что облучение неорганических полупроводников, у которых отсутствовала зависимость  $H$  от глубины вдавливания индентора, ультрафиолетом и рентгеном приводило к возникновению невырожденной  $H$ - $l$ -зависимости; аналогичное влияние на полупроводники оказывало и электрическое поле. Названные энергетические воздействия не могут изменить решеточную структуру твердого тела, однако меняют характер  $H$ - $l$ -зависимостей. Скорее всего влияние слабых энергетических воздействий на изменение характера  $H$ - $l$ -зависимостей связано с их воздействием на электронную подсистему твердого тела.

На границе раздела металл–диэлектрик всегда возникают двойные электрические слои; причина их возникновения заключается в том, что электроны из металла выходят в диэлектрик. Как показано в работе [7], воздействие высокого давления увеличивает глубину проникновения электронов из металла наковален в полимерный диэлектрик. Оказалось, что процесс инжектирования су-

щественно зависит от материала, из которого сделаны наковальни – инжектирование протекает более интенсивно при сжатии полимеров на наковальнях из стали ХВГ, чем на наковальнях из твердого сплава ВК 6.

Структурные дефекты, образующиеся в веществе в процессе деформирования при высоком давлении, являются ловушками электронов – при завершении обработки под давлением и сбросе давления часть инжектированных электронов может остаться в ловушках.

В связи с изложенным выше полимерные образцы подвергали обработку под давлением на наковальнях из стали ХВГ и из твердого сплава ВК 6.

Обработка выбранных полимеров под давлением 2 ГПа приводила во всех случаях к снижению общего уровня микротвердости и сужению диапазона, в котором лежали значения микротвердости на  $H$ - $l$ -зависимостях. В случае образцов с однородной структурой (полисульфон, ПВХ) (рис. 1 и 2) при обработке под давлением нарушилась однородность – с увеличением глубины вдавливания индентора микротвердость уменьшалась

(для исходного ПВХ значения микротвердости лежали в пределах 20–21 кг/мм<sup>2</sup> при глубинах вдавливания от 2 до 15 мкм). После пластического деформирования возрастающая зависимость  $H-l$  для ПК становилась спадающей. Для полимеров с исходной линейной  $H-l$ -зависимостью деформирование приводило к изменению вида зависимости – резкое понижение микротвердости в поверхностных слоях на глубинах более 6 мкм сменялось на вырожденную зависимость; в то же время бимодальный характер  $H-l$ -зависимости для исходного полиамида-6 (рис. 3) сохранялся и после деформирования под высоким давлением. В случае полиакриламида, полученного прямо в процессе пластического течения из акриламила, значения микротвердости составляли ~40 кг/мм<sup>2</sup>, а  $H-l$ -зависимость была вырожденной. Образцы целлюлозы после деформирования под давлением были неоднородны в слое толщиной ~4 мкм, а при больших глубинах вдавливания индентора проявляли свойства однородного материала (рис. 4).

Оказалось, что результаты для стальных наковален и наковален из твердого сплава ВК 6 могут существенно различаться. Так, для полисульфона, ПП, полиамида-6, ПВХ, целлюлозы и полиакриламида микротвердость образцов, обработанных на стальных наковальнях, выше, чем при обработке на наковальнях из твердого сплава. В случае ПК и ПЭТФ разница между материалом наковален практически отсутствует.

Таким образом, результаты измерений микротвердости различных полимеров свидетельствуют о том, что большинство из выбранных полимерных материалов имеют неоднородную струк-

туру. Пластическое деформирование полимеров под высоким давлением приводит к снижению уровня микротвердости по сравнению с исходными полимерами. При этом может изменяться характер  $H-l$ -зависимостей. Результаты, полученные на полимерах, обработанных на разных наковальнях, свидетельствуют о том, что величина микротвердости в полимерах зависит не только от состояния надмолекулярной структуры полимерных материалов, но и от их электрофизического состояния.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. Жорин В.А., Марченко Г.Н., Жбанков Р.Г., Шипина О.Т., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 9. С. 712.
3. Крючков А.Н., Жорин В.А., Лалаян С.С., Прут Э.В., Никольский В.Г., Будницкий Ю.М., Акутина М.С., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 1. С. 184.
4. Белуга Я.М., Жорин В.А., Иванов В.В., Быков В.А., Эпштейн Я.В., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 1. С. 135.
5. Жорин В.А., Киссин Ю.В., Луизо Ю.В., Фридман Н.М., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 12. С. 2677.
6. Новое в области испытаний на микротвердость / Под ред. Хрущова М.М. М.: Наука, 1964. С. 272.
7. Ениколопян Н.С., Берлин Ю.А., Бешенко С.И., Жорин В.А. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 258. № 6. С. 1400.

## Microhardness of Some Polymers After 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**—Microhardness depth profiles were studied in the samples of various polymers (polycarbonate, polysulfone, PET, polyacrylamide, polyamide-6, PP, cellulose, and PVC) exposed to combined action of high pressure (2 GPa) and shear stresses. The high-pressure treatment generally reduced the level of microhardness compared to that in the initial samples. The character of microhardness variation with the indenter penetration depth depended on the material of anvils used for the high-pressure treatment.