

## МИКРОТВЕРДОСТЬ ОРИЕНТИРОВАННЫХ АМОРФНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

В. А. БЕЛОШЕНКО, Ю. В. ВОЗНЯК

*Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина НАН Украины*

Изучено влияние твердофазной экструзии с использованием деформации простым сдвигом на микротвердость кристаллизующихся полимеров. Показано, что экструзия повышает микротвердость, что связано с увеличением степени кристалличности и совершенства кристаллитов, а также формированием ориентационного порядка. Установлены корреляционные зависимости между микротвердостью, пределом текучести и модулем упругости ориентированных полимеров. Их характер обсужден с позиции классической теории пластичности и объяснен различным вкладом упругой и пластической деформаций в общую деформацию полимеров.

**Ключевые слова:** кристаллизующиеся полимеры, ориентация, микротвердость, модуль упругости, предел текучести.

Измерение микротвердости – один из наиболее легко и быстро реализуемых методов механических испытаний, с помощью которого не только контролируют качество материалов изделий, но и изучают структурные превращения. Его применяют также для косвенной оценки других механических характеристик при наличии соответствующих корреляций [1].

Микротвердость  $H$  полимерных материалов исследовали ранее [2–4]. Для изотропных гомогенных систем обнаружены некоторые соотношения между параметром  $H$ , модулем упругости  $E$  и пределом текучести  $\sigma_y$  полимеров, что существенно упрощает получение сведений об изменении этих характеристик под действием различных факторов: температуры, давления, радиационной обработки и т.д. Эффективен этот метод и при анизотропии механических свойств, поскольку можно оценить степень анизотропии на небольших участках поверхностей одного образца. Такая ситуация возникает при исследовании объемных образцов ориентированных полимеров [5]. Однако информация о микротвердости таких объектов разрозненна, достаточно ограничена и представляет собой, в основном, качественное описание наблюдаемых фактов.

Ниже кристаллизующиеся полимеры подвергали твердофазной экструзии (ТФЭ), основанной на деформации простым сдвигом.

**Методы исследования.** Микротвердость  $H$  определяли с помощью прибора ПМТ-3. Индентором служила четырехгранная алмазная пирамида с углом при вершине  $136^\circ$ , которую плавно вдавливали в образец при нагрузке 0,5 N. Использовали формулу  $H = 0,1854 F/d^2$ , где  $F$  – нагрузка, N;  $d$  – диагональ отпечатка,  $d^2/1,854$  – площадь боковой поверхности полученного пирамидального отпечатка. Относительная погрешность не превышала 5%.

Анизотропию микротвердости находили по формуле  $\Delta H = 1 - \frac{\bar{H}^\perp}{\bar{H}^\parallel}$ , где

$\bar{H}^\perp, \bar{H}^\parallel$  – средние значения микротвердости в поперечном и продольном сечении экструдатов [3, 4]. На растяжение испытывали образцы в форме гантелей (диа-

метр и длина головок 10 mm; размер рабочей части: диаметр 5 mm, длина 32 mm) (ГОСТ 11262-80). Образцы вырезали вдоль направления экструзии. Скорость перемещения опорных площадок 10 mm/min<sup>-1</sup>.

Степень кристалличности  $\chi_c$  рассчитывали по данным дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), широкоугольного рентгеновского рассеяния (ШУРР) и измерения плотности  $\rho$ , используя следующие формулы:

$$\chi_c^p = (\rho - \rho_a) / (\rho_c - \rho_a), \chi_c^{DSC} = \Delta H_f / \Delta H_{f100\%}, \chi_c^{WAXS} = \frac{\vartheta_c}{\vartheta_c + \vartheta_a},$$

где  $\rho_a$  и  $\rho_c$  – плотность аморфной и кристаллической фаз полимера;  $\Delta H_f$  – удельная теплота плавления, определяемая интегрированием площади, ограниченной кривой плавления и базовой линией;  $\Delta H_{f100\%}$  – энтальпия плавления 100%-го кристаллического полимера;  $\vartheta_a$  – площадь фона аморфного рассеяния;  $\vartheta_c$  – площадь под кристаллическими рефлексами;  $(\vartheta_c + \vartheta_a)$  – общая площадь под кривой когерентного рассеяния.

Толщину кристаллических ламелей  $l_c$  вычисляли из уравнения Томсона–Гиббса:  $l_c = \frac{2\sigma_e T_m^0}{\Delta h_f (T_m^0 - T_m)}$ , где  $\sigma_e$  – свободная поверхностная энергия торцевой грани кристаллита;  $\Delta h_f$  – удельная теплота плавления;  $T_m^0$  – равновесная температура плавления.

Исследовали полиамид-6 (PA-6) марки ERTANOL 6SA фирмы QUADRANT (Бельгия); полиэтилен высокой плотности (HDPE) марок CESTILENE HD1000 и HD500, а также политетрафторэтилен (PTFE) этой же фирмы; полиоксиметилен (POM) марки TECAFORM АН фирмы ENSINGER (Великобритания).

ТФЭ осуществляли методом равноканальной многоугольной экструзии (РКМУЭ) (рис. 1а). Влияние морфологии ориентированных полимеров на их механическое поведение изучали, реализуя различные маршруты процесса. При РКМУЭ полимерную заготовку продавливали через устройство, состоящее из нескольких пар каналов одного диаметра, пересекающихся под заданными углами  $\Theta_i$ . Особенность этого метода – наличие в одном устройстве нескольких зон сдвиговой деформации, что позволяет достигать заданных значений накопленной пластической деформации, а также реализовать разнообразные варианты пространственного ее развития (варьирования направления молекулярной ориентации) путем изменения положения деформирующих каналов относительно вертикальной оси. Рассматривали случаи, когда деформирующие каналы находились в одной плоскости (маршрут 1, рис. 1б) или попарно в плоскостях, поворачивающихся на угол  $\pm 90^\circ$  относительно продольной оси экструдата (маршрут 2, рис. 1с). Для маршрутов 1 и 2 направление простого сдвига в каждой зоне деформации изменялось на  $180^\circ$ , но в первом случае находилось в одной плоскости, а во втором – во взаимно перпендикулярных плоскостях, разделенных плоскостями, расположенными под углом  $45^\circ$  к оси экструзии и нормали к ней.

Эквивалентную пластическую деформацию находили по формуле

$$\varepsilon = 2 \sum_{i=1}^n \frac{\text{ctg} \Theta_i}{\sqrt{3}},$$

где  $\Theta_i$  – половинный угол пересечения каналов;  $n$  – число угловых пересечения [6]. Скорость экструзии  $0,6 \cdot 10^{-3}$  m/s, а температура 423 К (PA-6), 383 К (HDPE), 408 К (POM) и 523 К (PTFE), что соответствовало оптимальным условиям процесса [6, 7].

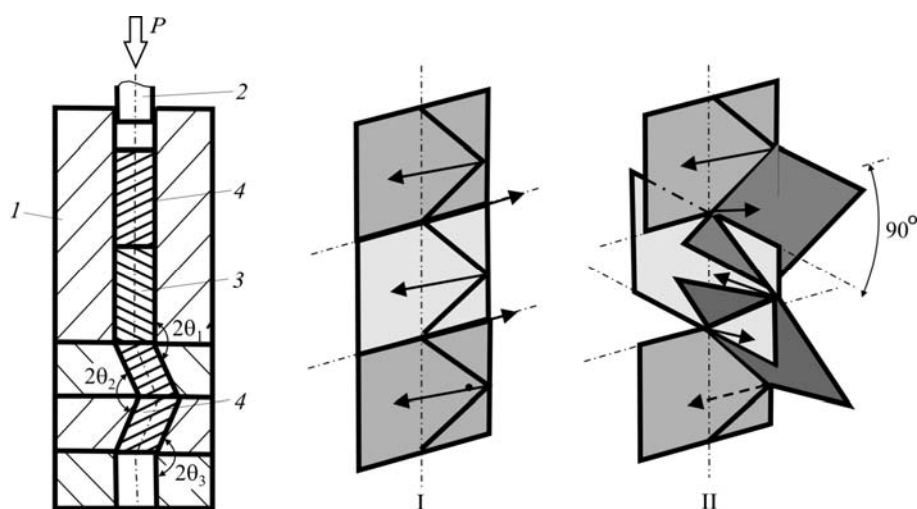


Рис. 1. Схема процесса РКМУЭ: 1 – матрица; 2 – пуансон; 3 – полимерная заготовка; 4 – фальш-заготовка. I, II – маршруты деформирования.

Fig. 1. The equal-channel polyangular extrusion (ECPAE) scheme: 1 – die; 2 – punch; 3 – polymeric billet; 4 – sacrificed billet. I, II – deformation routs.

**Результаты и обсуждение.** В соответствии с аддитивной моделью [2] микротвердость кристаллизующихся полимеров  $H = \omega_c H_c + (1 - \omega_c) H_a$ , где  $H_c$  и  $H_a$  – микротвердость кристаллической и аморфной фаз;  $\omega_c$  – объемная доля кристаллической фазы. Показано [2, 8–10], что величина  $H$  зависит от ряда факторов, в частности, степени совершенства кристаллитов и степени кристалличности  $\chi_c$  полимера, плотности упаковки макромолекул в кристаллической и аморфной фазах, толщины кристаллических ламелей  $l_c$ : с их увеличением она растет. Твердофазная ориентация кристаллизующихся полимеров обуславливает увеличение значений  $H_c$  и  $\omega_c$ , степени совершенства кристаллитов, а также образование аморфных межфибриллярных областей, твердость которых больше, нежели исходной аморфной фазы [6, 7, 10, 11]. В результате микротвердость  $H$  ориентированного полимера приближается к теоретическому значению микротвердости полностью кристаллического полимера  $H_c$ , которая определяется толщиной кристалла (в предельном случае – к микротвердости бесконечно большого идеального кристалла  $H_c^\infty$ ) (см. таблицу).

Согласно классической теории пластичности зависимость между микротвердостью и пределом текучести описывает уравнение Тейбора [12]  $H = 3\sigma_y^t$ , справедливое для некоторых деформационно-упрочненных металлов, которые ведут себя как идеально пластические материалы, но нарушается для других металлов, стекол и полимеров, когда нельзя пренебречь вкладом упругой составляющей. Здесь использовали значения предела текучести  $\sigma_y^t$ , измеренного при растяжении. Для значений  $\sigma_y^c$ , полученных при испытаниях на сжатие, справедливо соотношение  $H = 2\sigma_y^c$ , поскольку абсолютные значения  $\sigma_y^c$  больше, чем  $\sigma_y^t$ . Эта разница обусловлена влиянием гидростатической компоненты тензора сжимающих напряжений [13].

Приведены (рис. 2а) обобщенные корреляционные зависимости между средней микротвердостью от предела текучести полимеров. Кривые этой зависимости для исходных и ориентированных ТФЭ полимеров лежат ниже теоретической

кривой, что связано с наличием упругой составляющей деформации  $\varepsilon_e$ . ТФЭ уменьшает вклад последней (см. таблицу), а следовательно, значение  $H/\sigma_y$  приближается к характерному для идеально пластичных твердых тел.

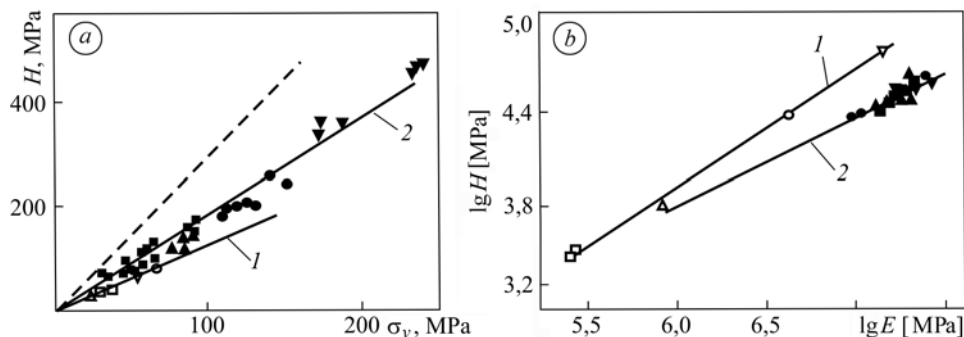


Рис. 2. Обобщенные корреляционные зависимости средней микротвердости от предела текучести (а: пунктирная линия  $H = 3\sigma_y$ ; 1 и 2 –  $1,6\sigma_y$  и  $1,2\sigma_y$ , соответственно) и модуля упругости (б: 1 – исходные полимеры (светлые обозначения); 2 – ориентированные (темные)); ○ – PA-6; □ – HDPE; △ – PTFE; ▲ – POM.

Fig. 2. Generalized correlations between the average microhardness on yield strain (a: dotted line  $H = 3\sigma_y$ ; 1 и 2 –  $1,6\sigma_y$  and  $1,2\sigma_y$ , accordingly) and elasticity modulus (b: 1 – original polymers (light points), 2 – oriented polymers (dark points)); ○ – PA-6; □ – HDPE; △ – PTFE; ▲ – POM.

Модуль упругости  $E$  аморфно-кристаллических полимеров, как и предел текучести, определяется степенью кристалличности [14], толщиной межламельных областей и степенью связанности кристаллитов [2]. Зависимость между микротвердостью и модулем упругости описывает эмпирическое уравнение [2]  $H = aE^b$ , где  $a$  и  $b$  – константы.

Отношение  $H/E$  характеризует упругое поведение материала и повышается с ростом толщины межламельных областей и уменьшением толщины кристаллических ламелей [2]. В соответствии с известными результатами [2]  $H/E = 0$  для идеально пластического материала и увеличивается с ростом упругой составляющей деформации.

Построены (рис. 2b) зависимости  $H(E)$  в логарифмических координатах, по которым можно установить величину  $H/E$ . Для ориентированных образцов она составляет 0,57 (коэффициент корреляции 0,95), для исходных 0,68 (коэффициент корреляции 0,95). Ее уменьшение после ТФЭ связано с утоньшением межламельных областей и увеличением толщины кристаллических ламелей, что подтверждают значения  $\chi_c$  и  $l_c$  (см. таблицу). Изменение соотношения между характеристиками  $H$  и  $E$  в результате перехода к ориентированной структуре полимера коррелирует с поведением отношения  $H/\sigma_y$  и свидетельствует об усилении влияния пластической составляющей деформации.

Известно, что морфология кристаллизующихся полимеров существенно влияет на их механическое поведение [2, 3]. Приведены (рис. 3a) значения  $H/E$  экструдированных образцов HDPE и PTFE, полученных при различных значениях накопленной деформации  $\varepsilon$  и маршрутах деформирования. С ростом значений  $\varepsilon$  величина  $H/E$  уменьшается. Маршрут 2 при РКМУЭ обеспечивает более низкие ее значения, нежели маршрут 1, что свидетельствует об увеличении вклада пластической составляющей деформации и, вероятно, связано с формированием более крупных кристаллических ламелей и большей степенью кристалличности (см. таблицу).

### Характеристики исследуемых полимеров

Схема деформации	$\varepsilon_e$ , %	$l_c$ , nm	$\chi_c^p$	$\chi_c^{DSC}$	$\chi_c^{WAXS}$	$\bar{H}$	$H_c^\infty$
РА-6							
Исходное состояние	14,4	4,3	0,32	0,33	0,30	80	460
РКМУЭ, маршрут 1	9,2	5,6	0,37	0,50	0,38	155	
РКМУЭ, маршрут 2	8,8	6,8	0,45	0,58	0,44	175	
HDPE							
Исходное состояние	29,7	16	0,75	0,63	0,54	30	170
РКМУЭ, маршрут 1	23,5	27	0,80	0,74	0,61	105	
РКМУЭ, маршрут 2	20,0	34	0,87	0,78	0,65	137	

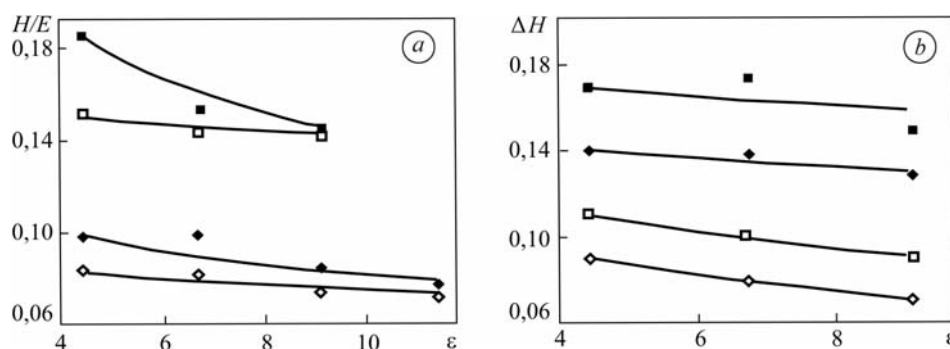


Рис. 3. Зависимости отношения  $H/E$  (a) и анизотропии микротвердости (b) от накопленной деформации  $\varepsilon$  при РКМУЭ:  $\square$ ,  $\diamond$  – маршрут 1;  $\blacksquare$ ,  $\blacklozenge$  – маршрут 2.

Fig. 3. Dependence of  $H/E$  (a) and microhardness anisotropy (b) on the accumulated deformation  $\varepsilon$  at ECPAE:  $\square$ ,  $\diamond$  – Route 1;  $\blacksquare$ ,  $\blacklozenge$  – Route 2.

Поскольку при ТФЭ макромолекулы ориентированы вдоль направления вытяжки, то по анизотропии микротвердости  $\Delta H$  можно судить о направлении макроскопической молекулярной ориентации. Ее значения могут меняться от 0 для изотропного неориентированного или равноосноориентированного полимера до 1 для предельно вытянутого одноосноориентированного ( $\bar{H}^\perp \ll \bar{H}^\parallel$ ) [5]. При РКМУЭ наблюдается нетрадиционное для ТФЭ изменение анизотропии  $\Delta H$ : с ростом накопленной деформации она уменьшается (рис. 4). Наименьшие значения  $\Delta H$  соответствуют маршруту 2, и с ростом деформации  $\varepsilon$  приближаются к таковым недеформированных полимерных заготовок. Такая закономерность обусловлена знакопеременным характером деформации при РКМУЭ, вследствие чего в экструдате формируется молекулярная сетка из макрофибрилл и связывающих фибрилл, расположенных хаотично к направлению ориентации [11]. При реализации маршрута 2 имеет место биаксиальная ориентация макрофибрилл [11], которая в большей степени нивелирует макроскопическую анизотропию микротвердости.

### ВЫВОДЫ

Метод измерения микротвердости – эффективный способ оценки упругих и прочностных свойств ориентированных аморфно-кристаллических полимеров. Соотношения между микротвердостью, пределом текучести и модулем упругости определяются вкладом упругой составляющей в общее значение деформации,

которое уменьшается при формировании в структуре полимера ориентационного порядка. Наблюдаемые при этом рост отношения  $H/\sigma_y$  и снижение  $H/E$  свидетельствуют о приближении поведения ориентированного полимера к таковому идеально пластического материала.

**РЕЗЮМЕ.** Вивчено вплив твердофазної екструзії з використанням деформації простим зсувом на мікротвердість кристалізованих полімерів. Виявлено, що екструзія підвищує мікротвердість, що обумовлено збільшенням ступеня кристалічності і досконалості кристалітів, формуванням орієнтаційного порядку. Встановлено кореляційні залежності між мікротвердістю, границею текучості та модулем пружності орієнтованих полімерів. Їх характер обговорено з позицій класичної теорії пластичності і пов'язано з різним внеском пружної і пластичної деформацій у загальну деформацію полімерів.

**SUMMARY.** The effect of solid-phase extrusion with the use of simple shear deformation on the microhardness of semicrystalline polymers has been studied. It has been shown that the extrusion results in the increase in microhardness determined by the increased degree of crystallinity and crystallite perfection, as well as orientation order formation. Correlations between microhardness, yield strain and elasticity modulus of the oriented polymers have been found. Their character is discussed within the frameworks of the classical plasticity theory, being associated with different contribution of elastic and plastic deformations to the total deformation of polymers.

1. Колмаков А. Г., Терентьев В. Ф., Бакиров М. Б. Методы измерения микротвердости. – М.: Интермет. Инжиниринг, 2005. – 150 с.
2. Balta Calleja F. J. Microhardness relating to crystalline polymers // *Adv. Polym. Sci.* – 1985. – **66**. – P. 117–148.
3. Balta Calleja F. J. Structure-microhardness correlation of polymers and blends. In: *Structure development during polymer processing* / Eds.: A. M. Cunha, S. Fakirov. – Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2000. – P. 145–162.
4. Flores A., Ania F., and Balta Calleja F. J. From the glassy state to ordered polymer structures: A microhardness study // *Polymer*. – 2009. – **50**. – P. 729–746.
5. Белошенко В. А., Бейгельзимер Я. Е., Варюхин В. Н. Твердофазная экструзия полимеров. – К.: Наук. думка, 2008. – 208 с.
6. Equal channel multiangular extrusion of semicrystalline polymers / V. A. Beloshenko, V. N. Varyukhin, A. V. Voznyak, and Yu. V. Voznyak // *Polym. Eng. Sci.* – 2010. – **50**. – P. 1000–1006.
7. Polyoxymethylene orientation by equal-channel multiple angular extrusion / V. A. Beloshenko, V. N. Varyukhin, A. V. Voznyak, and Yu. V. Voznyak // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2012. – **126**. – P. 837–844.
8. Microhardness studies of chain-extended PE: III. Correlation with yield stress and elastic modulus / A. Flores, F. J. Balta Calleja, G. E. Attenburrow, and D. C. Basset // *Polymer*. – 2000. – **41**. – P. 5431–5435.
9. Humbert S., Lame O., and Vigier G. Polyethylene yielding behavior: What behind the correlation between yield stress and crystallinity // *Ibid.* – 2009. – **50**. – P. 3755–3761.
10. Structure formation in poly(ethylene terephthalate) upon annealing as revealed by microindentation hardness and X-ray scattering / A. Flores, M. Pieruccini, N. Striebeck et al. // *Ibid.* – 2005. – **46**. – P. 9404–9410.
11. Equal-channel multiple angular extrusion of polyethylene / V. A. Beloshenko, A. V. Voznyak, Yu. V. Voznyak, and G. V. Dudarenko // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2012. – DOI:10.1002/app.37993.
12. Tabor D. *Gases, Liquids and Solids*. – Cambridge University Press, 1979. – 188 p.
13. Ward I. M. The yield behavior of polymers // *J. Polym. Sci.* – 1971. – **32C**. – P. 195–218.
14. Popli R. and Mandelkern L. Influence of structural and morphological factors on the mechanical properties of the polyethylenes // *Ibid.* – 1987. – **25B**. – P. 441–483.

Получено 26.09.2012