Эффективные методы оценки свойств полимерных изделий Effective methods for evaluating the properties of polymer products

Н.Н. ТИХОНОВ, Н.Ю. НИКОЛАЕВА, О.И. КЛАДОВЩИКОВА

N.N. TIKHONOV, N.YU. NIKOLAEVA, O.I. KLADOVSHIKOVA

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

nik270651@yandex.ru

Применение акустического метода и измерение микротвердости по Виккерсу позволяют получать информацию о влиянии условий переработки на морфологические особенности и свойства изделий из сверхвысокомолекулярного полиэтилена.

Ключевые слова: акустический метод, микротвердость по Виккерсу, ориентация, условия переработки, сверхвысокомолекулярный полиэтилен

The application of the acoustic method and the Vickers microhardness test allow obtaining information on the effect of processing conditions on the morphological features and properties of products made of ultra-high molecular weight polyethylene.

Keywords: acoustic method, microhardness by Vickers, orientation, processing condition, ultrahigh molecular weight polyethylene

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-9-10-69-71

Для оценки реализованных свойств в полимерных изделиях часто непригодны стандартные методы испытаний, определяемые конфигурацией изделия. В связи с этим требуется поиск таких методов испытаний, которые давали бы информацию, отражающую происходящие структурные изменения в процессе производства изделия и коррелирующую с данными других испытаний.

Нами проводились исследования свойств изделий из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), который обладает ценным комплексом свойств: биологической инертностью, износостойкостью, низким коэффициентом трения, высокими физико-механическими показателями, стойкостью к растрескиванию, способностью сохранять эти свойства в широком интервале температур.

Широкому применению полимера препятствуют трудности его переработки, обусловленные высокой вязкостью расплава. В связи с этим интерес представляют процессы твердофазной переработки полимеров [1]. Одним из таких методов является объемная штамповка.

Объемная штамповка СВМПЭ возможна вследствие того, что после плавления кристаллической фазы блок-заготовка из исходного полимера, используемая для штамповки изделия, сохраняет конфигурацию и близка по свойствам к упругому телу [2]. Метод характеризуется коротким циклом формования, высоким коэффициентом использования материала, возможностью переработки высоконаполненных материалов и полимеров с высокой молекулярной массой.

Температурно-силовое воздействие на полимер в процессе формования изделия приводит к значительным структурным изменениям. Происходит разрушение исходной надмолекулярной структуры и формирование ориентированной морфологии, зависящей от условий деформации.

В отличие от таких процессов твердофазного формования как экструзия, прокатка, волочение, где в основном реализуется одноосное деформирование, при котором структурные изменения достаточно хорошо изучены, схема деформирования при объемной штамповке значительно сложнее. Этим методом можно получать изделия сложной конфигурации, часто не осесимметричные и разнотолщинные. При формовании таких изделий неравномерная степень деформации и поле механических напряжений может явиться причиной неравномерного распределения остаточных напряжений

на микроучастках штампованного изделия, что приводит к появлению различного рода дефектов [3].

Нами исследована возможность применения для оценки свойств таких изделий методов контроля, не вносящих изменения в структуру и свойства полимерного изделия в процессе измерения. В качестве таких методов для оценки происходящих изменений в штампованных образцах из СВМПЭ использовали акустический метод оценки скорости распространения ультразвуковой волны и изучение микротвердости образцов.

Известна [4, 5] удовлетворительная корреляция скорости распространения продольной ультразвуковой (УЗ) волны с параметрами среднемолекулярной ориентации в ориентированном полимере. При комнатной температуре передача импульса осуществляется по химическим связям наименее изогнутых участков макромолекул: кристаллитов и выпрямленных участков проходных цепей в аморфных областях. Также метод УЗ диагностики чувствителен к наличию дефектов исследуемого образца.

Акустические измерения выполнены на специальной установке, схема которой включает стандартные приборы: генератор ультразвуковых колебаний (УЗК), эталонную и измерительную линии задержки, усилитель, осциллограф. Принцип действия установки основан на компенсации времени прохождения ультразвуковых сигналов через эталонную и измерительную линии задержки. Измерения проводили при постоянной резонансной частоте 0,5 МГц. Погрешность измерения скорости распространения продольных ультразвуковых колебаний составляла 0,5–1,5% [5].

Исследовались образцы из СВМПЭ – Hostalen GUR 412 (ФРГ), полученные прессованием (контрольный образец) и объемной штамповкой, по технологическому процессу, приведенному в [6]. Готовились и испытывались образцы цилиндрической формы различного диаметра и высоты. Температура плавления исходного реакторного порошкообразного полимера составляла $T_{пл} = 132^\circ\text{C}$. Для исследования готовились штампованные образцы при температуре штамповки $T_{ш} = 125^\circ\text{C}$ и $T_{ш} = 140^\circ\text{C}$, т.е. ниже и выше температуры плавления полимера, и различной степени деформации при штамповке R , рассчитанной из соотношения площадей сечения штампованного образца и исходной заготовки $R = S_{шт}/S_{заг}$.

Для оценки дефектности штампованных образцов проводились измерения скоростей УЗ в направлении, перпендикулярном

направлению ориентации макромолекулярных цепей. Данные зависимостей продольной и поперечной скоростей ультразвука в прессованном и штампованных образцах от степени деформации представлены на рис. 1. Образцы, полученные при $T_{ш} = 140^\circ\text{C}$, показали увеличение продольной и поперечной скорости распространения УЗ с ростом степени деформирования, что свидетельствует об уменьшении их дефектности. У образцов, полученных при $T_{ш} = 125^\circ\text{C}$, скорости УЗ с ростом R уменьшаются. Данные акустических исследований в направлении ориентации представлены в таблице 1.

Отмечено, что значения продольной скорости ультразвука V_L и динамического модуля продольной упругости E_L в направлении ориентации для образцов, полученных в обоих температурных диапазонах, значительно выше, чем у прессованного образца, что связано с возрастанием в штампованных образцах количества выстроенных проходных макромолекул, соединяющих соседние кристаллиты. При этом у образцов, полученных выше $T_{пл}$, наблюдаются большие значения V_L и E_L .

Рис. 1. Зависимость скорости прохождения УЗ-волн в штампованных образцах СВМПЭ от степени деформации при $T_{ш} = 125^\circ\text{C}$ (1, 4) и $T_{ш} = 140^\circ\text{C}$ (2, 5); 1, 2 – скорости продольных УЗ-волн; 4, 5 – скорости поперечных УЗ-волн; (точками 3, 6 обозначены скорости УЗ-волн в прессованном образце при $T = 125^\circ\text{C}$ и 140°C соответственно).

Важно также отметить, что у прессованного образца нет разницы в показаниях измеренных значений в направлении ориентации и перпендикулярном направлении, в то время как у штампованных образцов наблюдается существенная разница значений V_L и E_L в измеренных направлениях. Это свидетельствует о наличии анизотропии текстуры, образовавшейся при штамповке. Для оценки ее влияния на механические свойства использовалось определение микротвердости по Виккерсу на стандартном приборе ПМТ-3 с индентором в форме правильной четырехгранной алмазной пирамиды с углом при вершине 136° .

При испытаниях на вдавливание поле деформаций, индуцируемое индентором, отражает структуру деформируемого образца. У штампованного образца проявляется анизотропия микротвердости, проявляемая различием диагоналей отпечатка в радиальном (MH_R) и тангенциальном (MH_T) направлениях (рис. 2). Для прессованного образца $MH_R = MH_T$. Как видно, для образцов, полученных штамповкой при температуре выше $T_{пл}$, с ростом степени деформации микротвердость увеличивается. При этом

этот показатель, измеренный в тангенциальном направлении, имеет более высокие значения, чем в радиальном. Рост микротвердости штампованных образцов связан с увеличением упорядоченности структуры и ориентацией кристаллических и аморфных областей полимера преимущественно в тангенциальном направлении.

Рис. 2. Зависимость микротвердости штампованных образцов СВМПЭ от степени деформации при $T_{ш} = 125^\circ\text{C}$ (1, 2) и $T_{ш} = 140^\circ\text{C}$ (3, 4); 1, 3 – микротвердость измерена в радиальном направлении (MH_R); 2, 4 – микротвердость измерена в тангенциальном направлении (MH_T). Точкой 5 обозначена микротвердость прессованного образца.

Рис. 3. Зависимость микротвердости от расстояния удаления точки измерения от центра штампованных образцов СВМПЭ при $T_{ш} = 125^\circ\text{C}$ (1, 2) и $T_{ш} = 140^\circ\text{C}$ (3, 4), $R = 6,3$; 1, 3 – микротвердость измерена в радиальном направлении (MH_R); 2, 4 – микротвердость измерена в тангенциальном направлении (MH_T). Точкой 5 обозначена микротвердость прессованного образца.

Для образцов, полученных штамповкой ниже $T_{ш}$, при малых степенях деформации наблюдается увеличение микротвердости по сравнению с контрольным образцом, но с ростом R значение

Таблица 1. Значения продольных скоростей ультразвуковых волн V_L и динамического модуля продольной упругости E_L образцов СВМПЭ.

Образец	V_L , м/с		E_L , ГПа	
	перпендикулярно направлению ориентации	в направлении ориентации	перпендикулярно направлению ориентации	в направлении ориентации
Прессованный	1958		3,58	
Штампованный при:	$T_{ш} = 123^\circ\text{C}$, $R = 3,3$	2080	2780	4,04
	$T_{ш} = 140^\circ\text{C}$, $R = 3,3$	2197	3112	4,53
				7,07
				9,09

микротвердости уменьшается. При больших степенях деформации микротвердость, измеренная в тангенциальном направлении, имеет меньшие значения, чем микротвердость, измеренная в радиальном направлении, что связано с различиями в дефектности образцов СВМПЭ.

Измерения микротвердости вдоль радиуса штампованных образцов (рис. 3) показали, что значения MH_R и MH_t штампованных выше $T_{пл}$ образцов увеличиваются по мере удаления от центра, при этом MH_t имеет большее значение, чем MH_R .

У образцов, штампованных ниже $T_{пл}$, по мере удаления от центра значения микротвердости в тангенциальном и радиальном направлениях уменьшаются, и MH_R имеет большее значение, чем MH_t . Наличие анизотропии механических свойств следует учитывать при конструировании оснастки для получения заготовки и проведении процесса штамповки.

Метод измерения микротвердости, будучи достаточно простым методом испытания механических свойств, позволяет получить ценную информацию о влиянии условий переработки на морфологические особенности материала и свойства изделий.

Таким образом, полученные данные позволяют сделать вывод об эффективности применения использованных методов для оценки морфологических особенностей изделий из сверхвысокомолекулярного полиэтилена.

Литература

1. Кнелъц К.Ф., Пешехонов А.А., Леонов А.И. Формование в твердой фазе – новый способ переработки полимерных материалов и пластических масс // Пластические массы. – 1973. – № 10. – С. 25–30.
2. Андреева И.Н., Веселовская Е.В., Наливайко Е.Н. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен высокой плотности. Л.: Химия, 1982. – 77 с.
3. Будницкий Ю.М. Взаимосвязь структурных превращений и свойства изделий из полиолефинов, полученных твердофазным формованием // Пластические массы. – 2010. – № 8. – С. 17–23.
4. Перепечко И.И. Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973. – 275 с.
5. Утевский Л.Е. Определение доли держащих нагрузку цепей, проходящих через кристаллиты акустическим методом // Высоккомолекулярные соединения. Сер.Б. – 1972. – Т.14. – №4. – С. 308–310.
6. Будницкий Ю.М., Катов М.М., Зеленов Ю.В. Оценка структурной неоднородности в изделиях из сверхвысокомолекулярного полиэтилена, полученных в различных условиях // Пластические массы. – 1997. – №2. – С. 31–33.
7. Чижов Ю.Л., Коврига В.В. Твердость пластмасс. М.: НИИТЭХИМ, 1985. – 43 с.
8. Lorenzo V., Perena J.M., Fatou J.G. Vickers microhardness related to mechanical properties of polypropylene // J. Mater. Sci. – 1989. – 8. – №12. – С. 1455.