

PACS: 81.20.Sh, 81.40.-z

А.П. Борзенко, А.В. Возняк, Ю.В. Возняк, С.В. Прохоренко

ВЛИЯНИЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ ПОЛИАМИДА

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

Статья поступила в редакцию 27 мая 2008 года

Исследовано влияние различных схем твердофазной экструзии (ТФЭ), основанных на простом сдвиге, на относительное удлинение $\Delta l/l_0$ полиамида-6 (ПА-6). Показано, что деформация методами равноканальной многоугольной (РКМУЭ), винтовой (ВЭ) и Т-образной (РКТЭ) экструзии приводит к неодинаковому поведению $\Delta l/l_0$ при нагревании образцов, вырезанных вдоль их оси. Оно отличается от такового для исходного полимера. Деформированные образцы, вырезанные в поперечном направлении, обнаруживают традиционное изменение длины. Наблюдаемые эффекты связываются с особенностями эволюции структуры, вызываемой рассмотренными схемами деформирования.

Введение

В настоящее время большой интерес вызывают исследования, посвященные методам ТФЭ полимеров, которые основаны на схемах простого сдвига и получили название методов интенсивной пластической деформации (ИПД). В отличие от традиционных методов ТФЭ (плунжерной и гидростатической) они не приводят к изменению геометрии полимерных заготовок и вместе с тем благоприятно влияют на их физико-механические свойства. Повышение физико-механических характеристик достигается благодаря молекулярной ориентации, вызываемой ИПД. Результаты работ [1–3] показали эффективность применения одной из схем ТФЭ – равноканальной угловой экструзии (РКУЭ) для модификации структуры и свойств полимеров.

В Донецком физико-техническом институте имени А.А. Галкина НАН Украины разработаны новые схемы ИПД, основанные на простом сдвиге, – равноканальная многоугольная, равноканальная Т-образная и винтовая экструзия [4,5]. В случае РКМУЭ цилиндрическая заготовка продавливается через устройство, состоящее из нескольких пар каналов одного диаметра, пересекающихся под заданными углами (рис. 1,а). Процесс ВЭ представляет собой проталкивание призматической заготовки через матрицу с винтовым

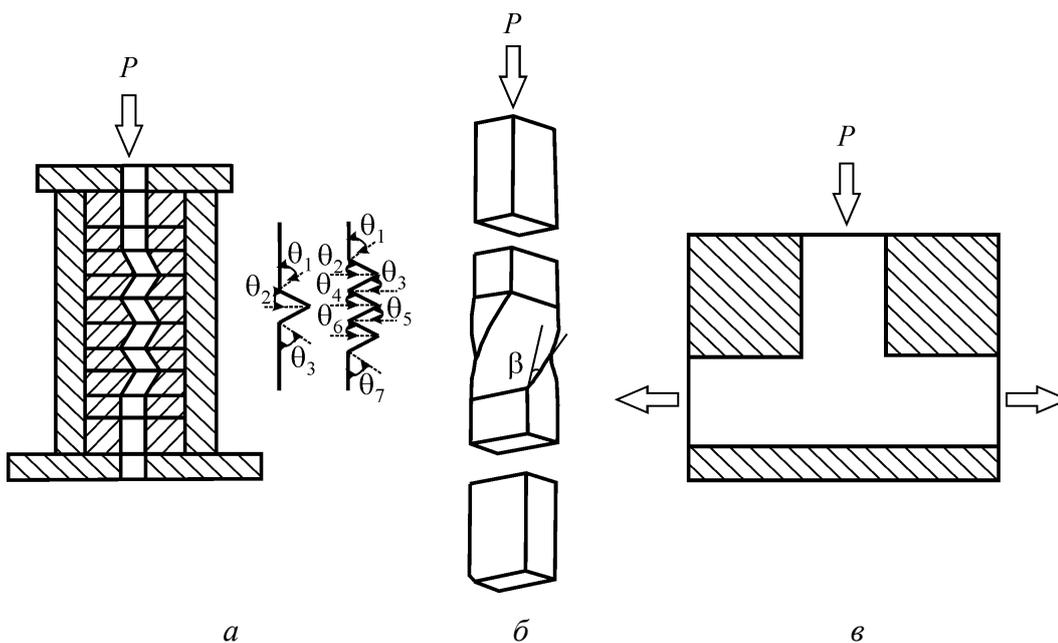


Рис. 1. Схемы РКМУЭ (а), ВЭ (б) и РКТЭ (в)

каналом (рис. 1,б). Сечение канала, ортогональное оси экструзии, постоянно вдоль оси. Угол наклона винтовой линии к оси экструзии изменяется по высоте матрицы, однако на начальном и конечном участках он равен нулю. В случае РКТЭ заготовка выдавливается из вертикального в два горизонтальных канала, причем площади поперечных сечений всех каналов равны (рис. 1,в). Авторами [6,7] показана перспективность их применения для структурной модификации аморфно-кристаллических полимеров.

Целью настоящей работы является исследование влияния указанных схем ТФЭ на характер поведения относительного удлинения $\Delta l/l_0$ при нагреве кристаллизующихся полимеров.

В качестве объекта исследования выбран ПА-6. Варьировали температуру экструзии T_e , скорость экструзии V_e , величину накопленной деформации ε . Значение ε рассчитывали по формулам:

для РКМУЭ, РКТЭ

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

для ВЭ

$$\varepsilon = \text{tg} \beta.$$

Изменение линейных размеров образцов определяли с помощью дилатометра DIL 402 PC/4 Netzsch, скорость нагрева 1 К/min. Дифференциальную сканирующую калориметрию осуществляли с использованием термоаналитического комплекса DuPont 9900. Скорость нагрева образцов составляла 20 grad/min, масса навески – 15 mg.

Полученные результаты и их обсуждение

На рис. 2 показано изменение $\Delta l/l_0$ исходного и деформированных методом РКМУЭ образцов ПА-6 при нагревании в зависимости от T_e и ε . Последние вырезали из экструдатов в направлениях, перпендикулярном и параллельном их оси. Исходный образец во всем исследованном температурном интервале ведет себя традиционным образом. Его длина увеличивается с ростом температуры за счет термического расширения. Деформирование по схеме РКМУЭ изменяет характер зависимости $\Delta l/l_0(T)$. У образцов, вырезанных из экструдатов в направлении, перпендикулярном их оси, зависимость $\Delta l/l_0(T)$ аналогична таковой исходного материала, а абсолютное значение $\Delta l/l_0$ определяется T_e и ε (рис. 2,б). Для образцов, вырезанных вдоль их оси, наблюдается изменение знака $\Delta l/l_0$ (рис. 2,а). Положение экстремума зависит от T_e и ε . С ростом T_e и ε отмечается увеличение абсолютного значения $\Delta l/l_0$ в точке экстремума, а его положение смещается в сторону больших температур. При T_e , близкой к температуре плавления T_m полимера, наблюдается вырождение экстремума.

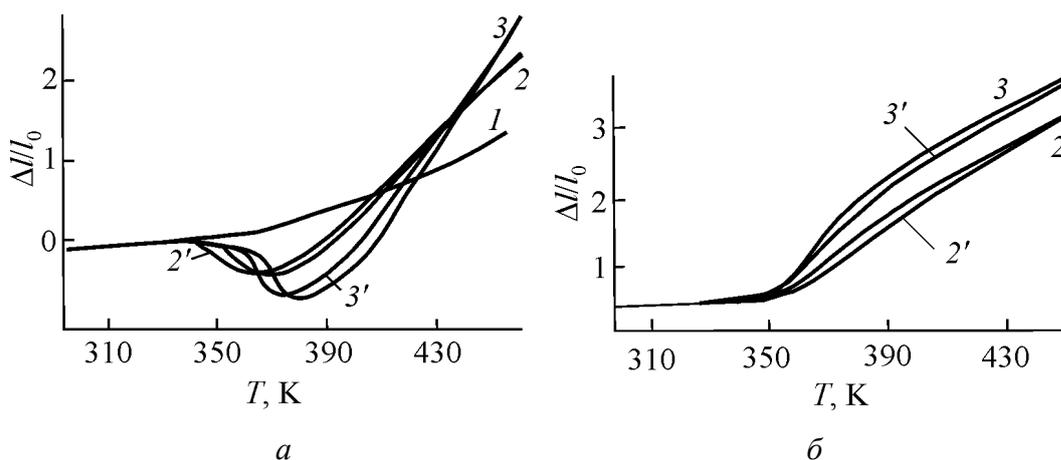


Рис. 2. Температурные зависимости относительного удлинения образцов ПА-6, деформированных по схеме РКМУЭ: *а* – продольное направление, *б* – поперечное; 1 – исходный, 2, 2' – $T_e = 373$ К, 3, 3' – 423 К; 2, 3 – $\varepsilon = 4.0$, 2', 3' – 1.3

Подобное экстремальное поведение $\Delta l/l_0(T)$ наблюдалось и в случае РКУЭ [3]. По мнению авторов данной работы, такая форма зависимости определяется конкуренцией двух процессов, имеющих место при нагревании ориентированных аморфно-кристаллических полимеров: релаксации деформированной аморфной фазы, заключенной между кристаллическими ламелями и приводящей к уменьшению величины $\Delta l/l_0$, а также термическим расширением экструдата, обуславливающим рост $\Delta l/l_0$.

В случае РКМУЭ для образца, вырезанного перпендикулярно оси экструдата, сокращение вытянутой вдоль оси экструдата аморфной компоненты не

сказывается на изменении $\Delta l/l_0(T)$ – с ростом температуры наблюдается увеличение длины, обусловленное термическим расширением. Для образца, сориентированного вдоль оси экструдата, сокращение вытянутых проходных молекулярных цепей до определенного момента препятствует его удлинению. Этот процесс начинается вблизи температуры стеклования, активизируется с ростом сегментальной подвижности и прекращается при завершении термической усадки [8]. Следует отметить, что абсолютная величина $\Delta l/l_0$ и положение экстремума будут определяться направлением и степенью ориентации макромолекул в полимере.

Влияние T_e и ε на характер зависимости $\Delta l/l_0(T)$ связано с особенностями создания ориентационного порядка в кристаллизующихся полимерах при ТФЭ. Известно, что повышение T_e способствует созданию более совершенной ориентированной структуры. При этом степень ориентации молекулярных цепей определяется величиной ε .

Следовательно, в результате РКМУЭ формируется анизотропная структура с преимущественной ориентацией вдоль оси экструдата. Последнее предположение подтверждается и анизотропией в распределении микротвердости H_μ (средняя величина микротвердости \bar{H}_μ в продольном сечении выше, чем в поперечном), характерной для ориентированных полимеров [6,9]. Аналогичные зависимости $\Delta l/l_0(T)$ наблюдаются и в случае ВЭ, что говорит о схожести протекающих ориентационных процессов (рис. 3).

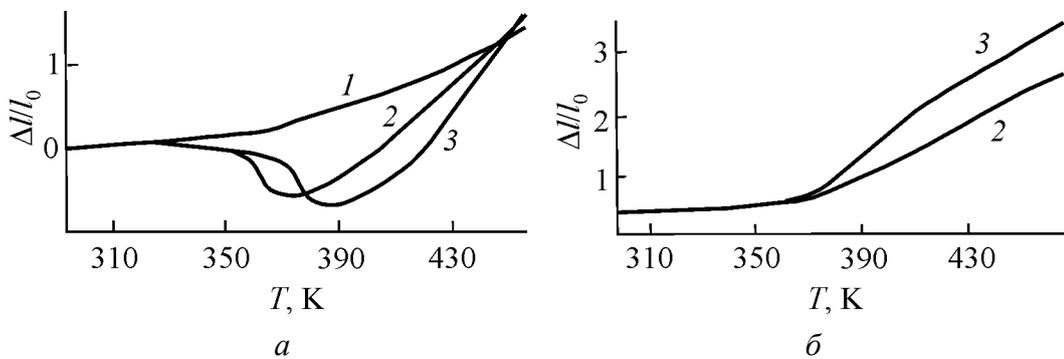


Рис. 3. Температурные зависимости относительного удлинения образцов ПА-6, деформированных по схеме ВЭ: *а* – продольное направление, *б* – поперечное; 1 – исходный, 2 – $T_e = 373$ К, 3 – 423 К

При РКТЭ для образцов, вырезанных из экструдатов в направлении, перпендикулярном их оси, характер зависимости $\Delta l/l_0(T)$ совпадает с таковым при РКМУЭ и ВЭ: абсолютные значения $\Delta l/l_0$ увеличиваются с ростом температуры экструзии и температуры нагрева (рис. 4,а). Для образцов, вырезанных из экструдатов в направлении, параллельном их оси, зависимость $\Delta l/l_0(T)$ качественно отличается от таковых при РКМУЭ и ВЭ: наблюдается уменьшение относительного удлинения вплоть до температур, близких к температуре плавления полимера (рис. 4,б).

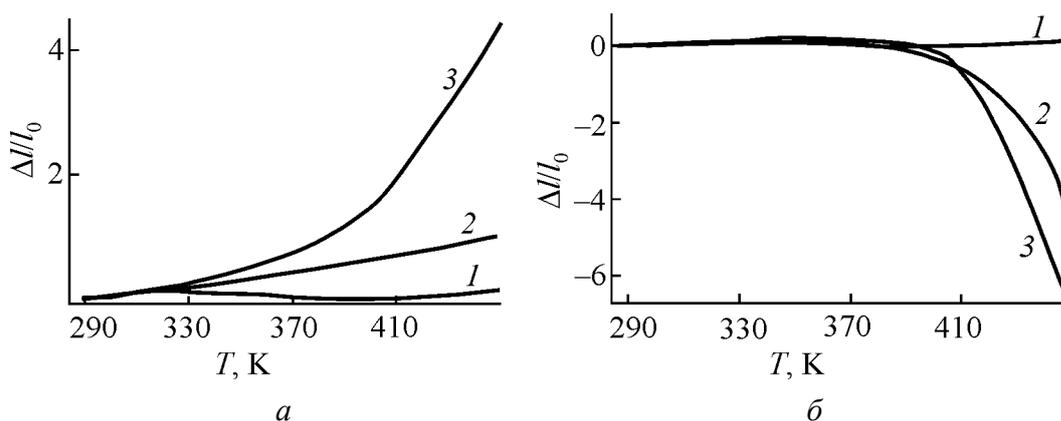


Рис. 4. Температурные зависимости относительного удлинения образцов ПА-6, деформированных по схеме РКТЭ: *а* – продольное направление, *б* – поперечное; 1 – исходный, 2 – $T_e = 423$ К, 3 – 473 К

Очевидно, что выявленные особенности в поведении материала после РКМУЭ, ВЭ и РКТЭ связаны с отличиями в схемах напряженно-деформированного состояния. При РКМУЭ и ВЭ реализуется в основном интенсивный сдвиг, приводящий к поворотам кристаллической фазы полимера и вытяжке аморфной компоненты. Относительно незначительная молекулярная ориентация релаксирует в процессе нагревания, и с определенных температур начинает превалировать термическое расширение полимера. При T_e , близких к T_m , молекулярная ориентация релаксирует в ходе процесса РКМУЭ или ВЭ, и экструдат при нагревании ведет себя подобно исходному материалу.

При РКТЭ происходит не только сдвиг, но и значительная вытяжка полимерных цепей в продольном направлении. Как результат, степень текстурированности материала, достигаемая вследствие РКТЭ, существенно выше, чем при РКМУЭ и ВЭ. Сильная вытяжка аморфной компоненты затрудняет термическое расширение в процессе нагревания, что сказывается на ходе зависимости $\Delta l/l_0(T)$. Это подтверждается данными энтальпии плавления, рассчитанными по ДСК-кривым: наблюдается увеличение энтальпии плавления экструдатов полимера после РКТЭ. Подобное поведение может быть связано как с увеличением степени кристалличности, так и с сильной вытяжкой аморфной фазы. В пользу последнего свидетельствуют более высокие величины энтальпии плавления ΔH_m в результате РКТЭ по сравнению с таковыми после РКМУЭ и ВЭ: $\Delta H_m^{\text{РКТЭ}} = 118\text{--}126$ J/g, $\Delta H_m^{\text{РКМУЭ}} = 102\text{--}114$ J/g, $\Delta H_m^{\text{ВЭ}} = 97\text{--}108$ J/g.

Выводы

1. Использование методов ТФЭ, основанных на схемах простого сдвига, приводит к характерному поведению $\Delta l/l_0$, имеющему место при нагревании ориентированных аморфно-кристаллических полимеров.
2. Форма зависимости $\Delta l/l_0(T)$ определяется направлением и степенью ориентации макромолекул в полимере.

1. *H.J. Sue, H. Dilan, Y. Li*, Polym. Eng. Sci. **39**, 2505 (1999).
2. *Z. Xia, H.J. Sue, A.J. Hsieh, J.W.-L. Huang*, J. Polym. Sci.: Part B **39**, 1394 (2001).
3. *Z. Xia, H.-J. Sue*, Macromolecules **33**, 8746 (2000).
4. *В.Н. Варюхин, В.З. Спусканюк, Н.И. Матросов, А.Б. Дугадко, Б.А. Шевченко, Э.А. Медведская, Л.Ф. Сенникова, А.В. Спусканюк, Е.А. Павловская*, ФТВД **12**, № 4, 31 (2002).
5. *Я.Е. Бейгельзимер, В.Н. Варюхин, С.Г. Сынков, А.Н. Сапронов, В.Г. Сынков*, ФТВД **9**, № 3, 109 (1999).
6. *В.А. Белошенко, В.Н. Варюхин, Ю.В. Возняк*, ФТВД **15**, № 1, 107 (2005).
7. *Пат. 8795 Україна, В.О. Білошенко, Ю.В. Возняк*, Опубл. 15.08. 2005.
8. *В.А. Белошенко, В.Н. Варюхин*, Эффект памяти формы в полимерах и его применение, Наукова думка, Киев (2005).
9. *Г.В. Козлов, В.А. Белошенко, В.З. Алоев, В.Н. Варюхин*, Физ.-хим. механика материалов **36**, № 3, 98 (2000).

A.P. Borzenko, A.V. Voznyak, Yu.V. Voznyak, S.V. Prokhorenko

INFLUENCE OF SEVERE PLASTIC DEFORMATION ON THERMAL EXPANSION OF POLYAMIDE

Influence of different solid-phase extrusion schemes basing on simple share on elongation $\Delta l/l_0$ of polyamide-6 (PA-6) has been investigated. Deformation by methods of equal-channel multiple angle (ECMAE), twist (TE) and T-shaped (ECTE) extrusion is shown to result in a different $\Delta l/l_0$ behavior when samples cut along their axes are heated. The behavior differs from that for the original sample. The deformed samples cut in the transverse direction show traditional change of the length. The observed effects relate to peculiarities of structure evolution initiated by deformation schemes under consideration.

Fig. 1. ECMAE (a), (TE) (b) and ECTE (c) schemes

Fig. 2. Temperature dependences of elongation for PA-6 samples deformed by the ECMAE scheme: a – longitudinal direction, b – transverse; 1 – original, 2, 2' – $T_e = 373$ K, 3, 3' – 423 K; 2, 3 – $\varepsilon = 4.0$, 2', 3' – 1.3

Fig. 3. Temperature dependences of elongation for PA-6 samples deformed by the TE scheme: a – longitudinal direction, b – transverse, 1 – original, 2 – $T_e = 373$ K, 3 – 423 K

Fig. 4. Temperature dependences of elongation for PA-6 samples deformed by the ECTE scheme: a – longitudinal direction, b – transverse; 1 – original, 2 – $T_e = 423$ K, 3 – 473 K