

PACS: 81.20.Sh, 81.40.-z

Ю.В. Возняк

СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРОВ
ПОСЛЕ РАВНОКАНАЛЬНОЙ УГЛОВОЙ ЭКСТРУЗИИ.
ВЛИЯНИЕ СХЕМЫ ДЕФОРМАЦИИ

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

Статья поступила в редакцию 23 августа 2011 года

Рассмотрены возможности новых методов твердофазной структурной модификации кристаллизующихся полимеров, основанных на деформации простым сдвигом: равноканальной угловой (РКУЭ) и равноканальной многоугловой (РКМУЭ) экструзии. Показано влияние схемы деформации, ее основных параметров (интенсивности деформации, величины накопленной деформации) и маршрута деформирования на физико-механические свойства полимеров. В случае РКМУЭ обсуждены особенности формирования нового комплекса деформационно-прочностных характеристик кристаллизующихся полимеров.

Ключевые слова: равноканальная угловая экструзия, равноканальная многоугловая экструзия, кристаллизующиеся полимеры, физико-механические свойства

Введение

В настоящее время модификация полимеров, выпуск которых освоен промышленностью, – один из основных способов создания материалов с новым комплексом свойств. Среди физических методов модификации весьма перспективными представляются методы, обеспечивающие создание ориентационного порядка путем пластической деформации в твердом состоянии. К их числу относятся одно- или двухосная вытяжка, одноосное сжатие, прокатка, волочение, плоскодеформационное сжатие или прокатка, экструзия через фильеру, комбинация вытяжки с прокаткой или гидростатическим сжатием [1,2].

В последние годы проявляется значительный интерес к новым методам формирования ориентационного порядка в полимерах, основанным на интенсивной пластической деформации (ИПД), осуществляемой в условиях простого сдвига. Главной отличительной чертой таких методов ИПД является способность накапливать в обрабатываемых материалах значительную пластическую деформацию, сохраняя заготовку в неиз-

менном виде [3]. К числу наиболее широко используемых методов ИПД полимерных материалов относятся равноканальная угловая экструзия и ее модифицированный вариант – равноканальная многоугловая экструзия [4].

Целью настоящей статьи является сравнение возможностей указанных методов для повышения физико-механических свойств кристаллизующихся полимеров.

Результаты и их обсуждение

Потенциальными факторами, определяющими характер процессов РКУЭ (рис. 1,а) и РКМУЭ (рис. 1,б), являются интенсивность деформации (величина внутреннего и внешнего углов пересечения каналов), величина накопленной деформации (количество циклов экструзии или зон пластической деформации), маршрут обработки, температура заготовки и скорость ее деформирования, условия трения, величина противодействия.

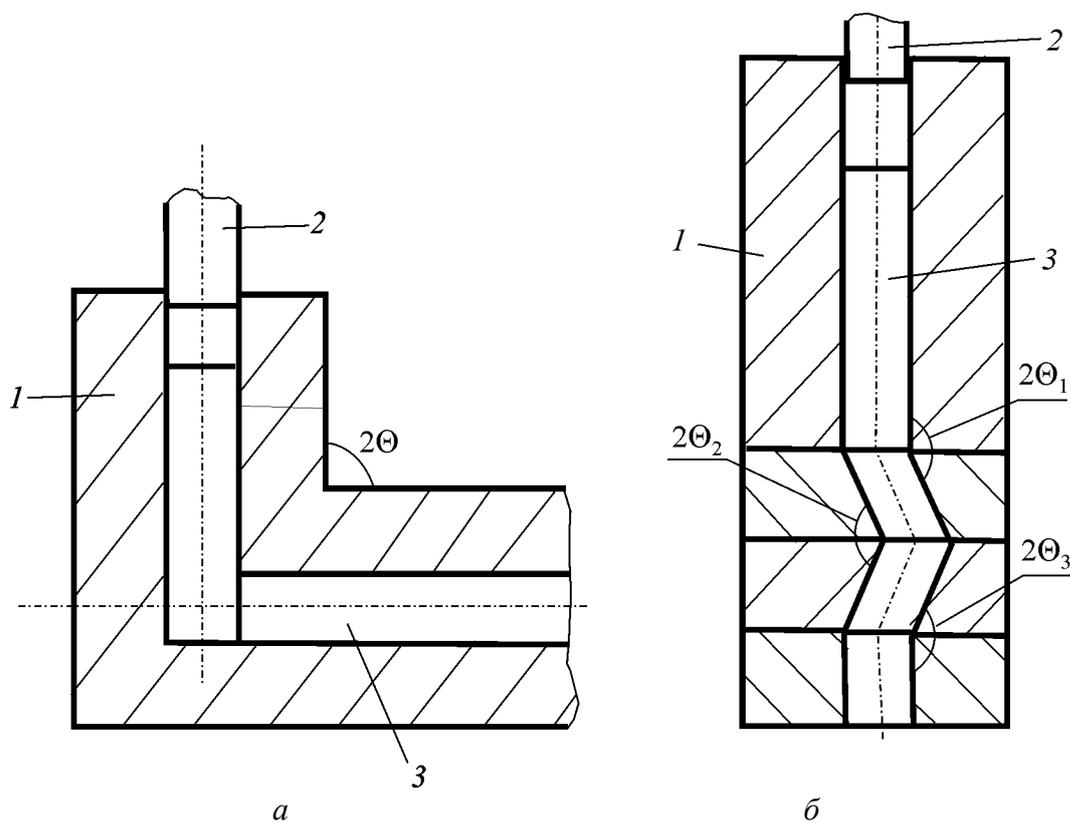


Рис. 1. Схемы процессов РКУЭ (а) и РКМУЭ (б): 1 – контейнер, 2 – пуансон, 3 – полимерная заготовка

Интенсивность деформации $\Delta\Gamma_i$ и величина накопленной деформации ϵ определяются по формулам [3]:

$$\Delta\Gamma_i = 2\text{ctg}\theta_i, \quad (1)$$

$$\varepsilon = 2N \sum_{i=1}^n \frac{\operatorname{ctg}\theta_i}{\sqrt{3}}, \quad (2)$$

где θ_i – половинный угол пересечения каналов, n – число углов пересечения каналов, N – количество циклов экструзии.

В работах [5–18] изучено влияние интенсивности деформации, величины накопленной деформации, маршрута деформирования в случае РКУЭ на структуру и свойства ряда кристаллизующихся полимеров: полиэтилена низкой и высокой плотности (ПЭНП, ПЭВП), полипропилена (ПП), полиэтилентерефталата (ПЭТФ), полиамида (ПА-6, ПА-12). Основной целью большинства работ было исследование возможности формирования в полимерах значительной молекулярной ориентации, сопровождающейся повышением механических свойств.

Сравнение результатов рентгеноструктурных исследований [6], выполненных на экструдатах ПП и ПЭВП, полученных при варьировании интенсивности деформации, показало, что при $\Delta\Gamma = 2.0$ ($2\theta = 90^\circ$) за один цикл достигается более высокий уровень ориентации макромолекул, чем в случае $\Delta\Gamma = 0.41$ ($2\theta = 135^\circ$). Абсолютные значения степени кристаллической ориентации превышают также те, что имеют место в случае $\Delta\Gamma = 0.41$ и при большей величине накопленной деформации ε . Установлено снижение интенсивности накопления деформации с ростом ε . Поскольку создание молекулярной ориентации в полимерах влияет на их свойства, можно ожидать, что в первом случае ($\Delta\Gamma = 2.0$) в экструдатах будет достигаться и более высокий уровень механических свойств.

Особенностью РКУЭ-технологии по сравнению с другими методами ориентации (например, волочением, прокаткой, биаксиальной ориентацией) является возможность создавать управляемые моды молекулярной ориентации в объемных полимерных материалах путем изменения направления сдвига, что достигается варьированием угла пересечения каналов и маршрута выдавливания заготовок [6,7,9,14]. В частности, влияние маршрутов деформации рассмотрено в работе [9] на примере ПЭТФ. Использовали маршрут *A*, когда ориентация заготовки остается неизменной при каждом проходе, и маршрут *C*, когда после каждого цикла заготовка поворачивается вокруг своей продольной оси на угол 180° . Показано, что маршрут *C* по отношению к *A* обеспечивает более сбалансированные механические свойства, т.е. их различие в продольном и поперечном направлениях экструдатов в первом случае менее выражено.

Установленные закономерности авторы объясняют существованием кристаллических α - и β -ламелей, детальное обсуждение эволюции которых выполнено в работе [7]. Маршрут *A* создает пластинчатые образования, а *C* – более однородную структуру в экструдатах с макрофибриллами, имеющими большую толщину и менее ориентированными, чем в случае маршрута *A*. Отсюда – меньшая зависимость механических свойств от направления вырезки образцов.

Полученные результаты согласуются с данными работы [6], где для ПЭВП показана реализация более гомогенной деформации в случае маршрута С. При этом для обоих маршрутов формирование устойчивой гомогенной ориентированной структуры достигается после нескольких циклов деформирования. Следует, однако, отметить, что достигаемый прирост свойств экструдатов незначителен [7–9]. Указанное обстоятельство связано с тем, что процесс РКУЭ кристаллизующихся полимеров осуществлялся при комнатной температуре, которая далека от оптимальной. Согласно работам [19,20], например, для ПА-6 таковой является температура экструзии 423 К. В то же время осуществление многопроходной РКУЭ при повышенных температурах, обеспечивая большую величину накопленной деформации, усложняет процесс и делает его неэффективным из-за релаксации напряжений, происходящей при остывании и последующем нагреве деформированного полимера.

Проведенные ранее исследования показали, что РКУЭ является эффективным методом структурной модификации кристаллизующихся полимеров, позволяющим формировать в них контролируемый ориентационный порядок и связанный с ним уровень физико-механических свойств. Недостатком процесса РКУЭ является его низкая эффективность в случае осуществления многопроходной экструзии при повышенных температурах, обеспечивающих большую величину накопленной деформации. Решение этой задачи возможно за счет разработки новых технологических приемов РКУЭ, а также реализации альтернативных методов ИПД.

По сравнению с устройством РКУЭ устройство для РКМУЭ позволяет осуществлять процесс при повышенных температурах экструзии с большой величиной накопленной деформации за один цикл выдавливания, задавая требуемую степень молекулярной ориентации; варьировать положение плоскостей сдвига; производить многоцикловую экструзию без извлечения заготовки из деформирующего блока прямым и обратным перемещением материала относительно деформирующих втулок; изменять параметры напряженного состояния материала в верхних зонах деформаций путем варьирования количества и высоты втулок и углов пересечения их каналов, а также за счет деформации фальш-заготовок в нижерасположенных зонах.

В работах [20–28] исследовано влияние РКМУЭ на структуру и свойства ПЭНП, ПЭВП, ПЭТФ, ПА-6. Показано, что рост интенсивности деформации и величины накопленной деформации способствует повышению плотности ρ , модуля упругости E , пределов текучести σ_y и прочности σ_t кристаллизующихся полимеров. При этом в случае одинаковых величин ε они тем больше, чем выше значения ΔT . По сравнению с РКУЭ предлагаемый вид обработки позволяет накапливать большие деформации за один цикл процесса, что обуславливает более высокий уровень физико-механических свойств (таблица). В случае РКМУЭ выявлено отличное от традиционного для твердофазной экструзии поведение пластичности (деформации текучести ε_y и разрушения ε_b). Оно состоит в том, что, начиная с определенных

значений ε , величины ε_y и ε_b выходят на постоянный уровень. При осуществлении, например, экструзии через коническую фильеру пластичность непрерывно снижается с ростом накопленной деформации.

Таблица

Влияние РКМУЭ и РКУЭ на характеристики ПЭВП

Схема деформации	$\Delta\Gamma_1$	ε	ρ , g/cm ³	σ_y	E	ε_y , %	σ_y	σ_t	E	ε_y	ε_b		
				МПа			МПа					%	
				сжатие			растяжение						
Исходное состояние	–	–	0.962	22	215	30.0	20	22	220	30.0	520		
РКМУЭ	0.54	4.0	0.967	41	416	25.0	45	48	440	25.0	450		
	0.54	6.7	0.969	54	470	25.4	58	60	520	25.0	460		
	0.83	6.7	0.970	60	540	23.4	60	64	625	24.0	450		
	0.83	11.4	0.970	64	620	23.4	65	68	705	23.6	440		
РКУЭ	2.0	1.2	0.966	40	410	26.0	34	35	370	25.8	465		

Установлено, что в случае РКМУЭ величина анизотропии микротвердости ΔH , характеризующая разницу в прочностных свойствах в продольном и поперечном сечениях экструдатов ($\Delta H = 1 - \frac{\bar{H}^\perp}{\bar{H}^\parallel}$, где \bar{H}^\perp , \bar{H}^\parallel – средние значения микротвердости соответственно в поперечном и продольном сечениях экструдатов), уменьшается с ростом ε . Такая закономерность объясняется знакопеременным характером деформации при РКМУЭ, формирующим в экструдате преимущественно микроскопическую молекулярную ориентацию, и также отличается от наблюдаемой при традиционном варианте твердофазной экструзии, когда анизотропия прочностных свойств увеличивается с ростом накопленной пластической деформации.

Таким образом, наличие в устройстве РКМУЭ нескольких зон сдвиговой деформации позволяет накапливать большие пластические деформации за один цикл процесса и одновременно обеспечивать высокую однородность распределения деформации по сечениям полимерной заготовки. Как результат, достигается более существенное по сравнению с РКУЭ повышение физико-механических свойств. При этом РКМУЭ обеспечивает низкую анизотропию свойств в продольном и поперечном сечениях получаемых изделий.

Выводы

РКУЭ и РКМУЭ являются новыми эффективными методами структурной модификации кристаллизующихся полимеров. В отличие от традиционных способов реализации твердофазной экструзии, они не приводят к изменению геометрии полимерной заготовки. Варьируя интенсивность деформации, величину накопленной деформации, маршрут деформирования, можно в ши-

роких пределах осуществлять регулирование комплекса свойств в заданном направлении и получать изделия с необходимыми физико-механическими характеристиками.

1. *I.M. Ward, P.D. Coates, M.M. Dumoulin*, Solid phase processing of polymers, Hanser Gardner, Munich (2000).
2. *В.А. Белошенко, Я.Е. Бейгельзимер, В.Н. Варюхин*, Твердофазная экструзия полимеров, Наукова думка, Киев (2008).
3. *V.M. Segal*, Mater. Sci. Eng. **A271**, 322 (1999).
4. *Y.E. Beygelzimer, V.A. Beloshenko*, in: Encyclopedia of polymer science and technology, J.I. Kroschwitz (ed.), Hoboken, Wiley (2004).
5. *H.-J. Sue, C.K.-Y. Li*, J. Mater. Sci. Lett. **17**, 853 (1998).
6. *B. Campbell, G. Edward*, Plast. Rubb. Comp. **28**, 467 (1999).
7. *Z.-Y. Xia, H.-J. Sue, T.P. Rieker*, Macromolecules **33**, 8746 (2000).
8. *Z. Xia, H.-J. Sue, A.J. Hsieh, J. W.-L. Huang*, J. Polym. Sci. **B39**, 1394 (2001).
9. *Z. Xia, T. Hartwig, H.-J. Sue*, J. Macromol. Sci. **B43**, 385 (2004).
10. *A. Phillips, P. Zhu, G. Edward*, Macromolecules **39**, 5796 (2006).
11. *J.I. Weon, H.-J. Sue*, Polymer **46**, 6325 (2005).
12. *J.I. Weon, Z.-Y. Xia, H.-J. Sue*, J. Polym. Sci. **B43**, 3555 (2005).
13. *X. Chen, A. Galeski, G.H. Michler*, Polymer **47**, 3171 (2006).
14. *J. Ma, G.P. Simon, G.H. Edward*, Macromolecules **41**, 409 (2008).
15. *R. Boulahia, J.M. Gloaguen, F. Zairi, M. Nait-Abdelaziz, R. Sequela, T. Boukharouba, J.M. Lefebvre*, Polymer **50**, 5508 (2009).
16. *B. Aour, F. Zairi, R. Boulahia, M. Nait-Abdelaziz, J.M. Gloaguen, J.M. Lefebvre*, Comput. Mater. Sci. **45**, 646 (2009).
17. *B. Aour, F. Zairi, M. Nait-Abdelaziz, J.M. Gloaguen, J.M. Lefebvre*, Key Eng. Mater. **424**, 71 (2009).
18. *T. Wang, S. Tang, J. Chen*, J. Appl. Polym. Sci. **122**, 2146 (2011).
19. *H.-J. Sue, H. Dilan, C.K.-Y. Li*, Polym. Eng. Sci. **39**, 2505 (1999).
20. *V.A. Beloshenko, V.N. Varyukhin, A.V. Voznyak, Yu.V. Voznyak*, Polym. Eng. Sci. **50**, 1000 (2010).
21. *В.А. Белошенко, В.Н. Варюхин, Ю.В. Возняк*, ФТВД **15**, № 1, 107 (2005).
22. *В.А. Белошенко, А.В. Возняк, Ю.В. Возняк*, Пласт. массы № 1, 41 (2008).
23. *В.А. Белошенко, В.Н. Варюхин, Ю.В. Возняк*, Докл. РАН **409**, 351 (2009).
24. *В.А. Белошенко, А.В. Возняк, Ю.В. Возняк*, Высокомолекулярные соединения **A51**, 1473 (2009).
25. *В.О. Білошенко, А.В. Возняк, Ю.В. Возняк*, Хім. пром. України № 2, 51 (2009).
26. *В.О. Білошенко, А.В. Возняк, Ю.В. Возняк*, Хім. пром. України № 1, 42 (2010).
27. *V.A. Beloshenko, V.N. Varyukhin, A.V. Voznyak, Yu.V. Voznyak*, Polym. Eng. Sci. **51**, 1092 (2011).
28. *V.A. Beloshenko, V.N. Varyukhin, A.V. Voznyak, Yu.V. Voznyak*, High Press. Res. **31**, 153 (2011).

Ю.В. Возняк

**ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРІВ, ЩО КРИСТАЛІЗУЮТЬСЯ,
ПІСЛЯ РІВНОКАНАЛЬНОЇ КУТОВОЇ ЕКСТРУЗІЇ.
ВПЛИВ СХЕМИ ДЕФОРМАЦІЇ**

Розглянуто можливості нових методів твердофазної структурної модифікації полімерів, що кристалізуються, які засновані на деформації простим зсувом: рівноканальної кутової (РККЕ) і рівноканальної багатокутової (РКБКЕ) екструзії. Показано вплив схеми деформації, її основних параметрів (інтенсивності деформації, величини накопиченої деформації) і маршруту деформування на фізико-механічні властивості полімерів. У разі РКБКЕ обговорено особливості формування нового комплексу деформаційно-міцнісних характеристик полімерів, що кристалізуються.

Ключові слова: рівноканальна кутова екструзія, рівноканальна багатокутова екструзія, полімери, що кристалізуються, фізико-механічні властивості

Yu. V. Voznyak

**PROPERTIES OF SEMICRYSTALLINE POLYMERS
AFTER EQUAL-CHANNEL ANGULAR EXTRUSION.
EFFECT OF THE DEFORMATION SCHEME**

Potentialities of a new simple shear-based schemes of the solid-phase extrusion of semicrystalline polymers, namely, equal channel angular extrusion (ECAE) and equal channel multiple angular extrusion (ECMAE), have been considered. The effect of the scheme of deformation, its main parameters (deformation intensity and the value of accumulated plastic strain) and deformation route on the physical and mechanical of polymer is presented. For the ECMAE, the peculiarities of formation of a new complex of deformation and strength characteristics of semicrystalline polymers are discussed.

Keywords: equal-channel angular extrusion, equal-channel multiangular extrusion, semicrystalline polymers, physical and mechanical properties

Fig. 1. Schemes of ECAE (*a*) and ECMAE (*b*) processes: 1 – die, 2 – punch, 3 – polymeric billet