

PACS: 81.20.Sh, 81.40.-z

В.А. Белошенко, Ю.В. Возняк

ТВЕРДОФАЗНАЯ ЭКСТРУЗИЯ ПОЛИМЕРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДЕФОРМАЦИИ ПРОСТЫМ СДВИГОМ

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

Статья поступила в редакцию 24 февраля 2014 года

Рассмотрены возможности новых методов твердофазной экструзии (ТФЭ) полимеров, основанных на использовании схем деформации, включающих простой сдвиг, – равноканальной многоугловой экструзии (РКМУЭ), винтовой (ВЭ) и плоской винтовой экструзии (ПВЭ), а также комбинированной экструзии (экструзия через коническую фильеру (ЭФ)–РКМУЭ). Приведены схемы реализации этих методов, сведения об эволюции структуры и физико-механических свойствах кристаллизующихся полимеров.

Ключевые слова: интенсивная пластическая деформация, равноканальная многоугловая экструзия, винтовая экструзия, комбинированная экструзия, физико-механические свойства, кристаллизующиеся полимеры

Розглянуто можливості нових методів твердофазної екструзії (ТФЕ) полімерів, заснованих на використанні схем деформації, що включають простий зсув, – рівноканальної багатокуткової екструзії (РКБКЕ), гвинтової (ГЕ) та плоскої гвинтової екструзії (ПГЕ), а також комбінованої екструзії (екструзія через конічну фільтру (ЕФ)–РКБКЕ). Наведено схеми реалізації цих методів, відомості про еволюцію структури та фізико-механічні властивості полімерів, що кристалізуються.

Ключові слова: інтенсивна пластична деформація, рівноканальна багатокуттова екструзія, гвинтова екструзія, комбінована екструзія, фізико-механічні властивості, полімери, що кристалізуються

Введение

Твердофазная экструзия – один из эффективных способов формирования ориентационного порядка в полимерах. Она позволяет перерабатывать полимерные материалы, имеющие различное химическое строение и морфологию (аморфные и аморфно-кристаллические гомо- и сополимеры, полимерные смеси, наполненные композиции, полимерные гели), получать объемные изделия с различной формой и размерами поперечного сечения, в варианте соэкструзии осуществлять вытяжку хрупких пленок, совмещать в одном процессе операции монолитизации порошковой заготовки и ее ориента-

ционной вытяжки, изменять в широких пределах параметры технологического процесса и автоматизировать его [1,2]. Одновременное воздействие высокого давления и сдвиговой деформации обеспечивает благоприятные условия для формоизменения, а наличие пластифицирующего эффекта, обусловленного гидростатическим давлением, дает возможность деформировать материалы с низким уровнем пластичности.

Традиционные методы ТФЭ, основанные на формоизменении полимерной заготовки, достаточно хорошо исследованы и успешно применяются при решении различных технических задач [1], однако их возможности уже практически исчерпаны. В связи с этим актуальным является развитие новых подходов, позволяющих реализовать в результате ТФЭ структурные состояния в полимерных материалах, обеспечивающие ранее недостижимый комплекс физико-механических свойств. Они состоят в использовании схем деформации, включающих простой сдвиг и не сопровождающихся формоизменением (равноканальная угловая экструзия (РКУЭ), РКМУЭ, ВЭ, ПВЭ и др.), а также комбинировании этих схем с ТФЭ через коническую фильеру.

Большинство из перечисленных методов ТФЭ разработаны в ДонФТИ им. А.А. Галкина НАН Украины и активно развиваются в последние годы сотрудниками института. В настоящей работе выполнен краткий обзор публикаций по данной тематике, посвященных структурной модификации аморфно-кристаллических полимеров методами РКМУЭ, ВЭ, ПВЭ и комбинированной ТФЭ.

1. Равноканальная многоугловая экструзия

На рис. 1,а приведена схема процесса РКМУЭ. Полимерная заготовка продавливается через устройство, состоящее из нескольких пар каналов одного диаметра, пересекающихся под углами θ . Для сохранения направления движения заготовки входной и выходной каналы выполнены вертикально соосными. Разнообразные маршруты деформации осуществляются поворотом деформирующих каналов относительно вертикальной оси. При этом заготовка в процессе экструзии остается внутри деформирующих каналов, что позволяет избежать нежелательных релаксационных процессов, связанных с охлаждением и последующим нагревом деформированных образцов до температур экструзии или с выдержкой при повышенных температурах, если циклирование осуществляется без промежуточного охлаждения экструдатов. Кроме того, РКМУЭ позволяет

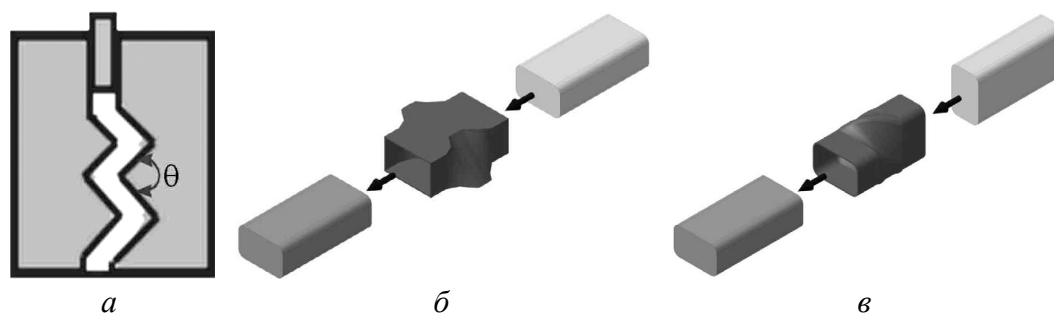


Рис. 1. Схемы процессов РКМУЭ (а), ВЭ (б), ПВЭ (в)

комбинировать различные маршруты деформирования, а также реализовывать такие маршруты, которые невозможны в случае РКУЭ [3].

С учетом обозначений, принятых для РКУЭ [4], нами введены и использованы следующие маршруты РКМУЭ:

С – попарно соединенные наклонные деформирующие каналы лежат в одной плоскости;

Е – попарно соединенные наклонные деформирующие каналы поворачиваются поочередно на угол $\pm 90^\circ$ относительно вертикальной оси;

F – поворот пар наклонных деформирующих каналов осуществляется с шагом 90° ;

В + С и D + С – аналоги соответствующих маршрутов Е и F, отличающиеся от них тем, что пары наклонных каналов разделены вертикальными каналами. Регулирование положений каналов в пространстве обеспечивает создание различных положений плоскостей и направлений простого сдвига.

Исследования, выполненные в работах [5–7], позволили выявить оптимальные температурно-скоростные условия процесса РКМУЭ кристаллизующихся полимеров. Установлено, что рекомендуемые интервалы температур и скоростей РКМУЭ близки к таковым в случае ТФЭ с формоизменением [1].

Изучение влияния интенсивности $\Delta\Gamma$ и величины накопленной деформации ε на механические свойства показало, что с ростом $\Delta\Gamma$ и ε наблюдается увеличение микротвердости, измеренной в продольном H^{\parallel} и поперечном H^{\perp} сечениях экструдата. Анизотропия микротвердости ΔH и дисперсия микротвердости D_H уменьшаются [8–11]. Повышаются плотность ρ , модуль упругости E и прочностные характеристики при испытаниях на сжатие и растяжение [6,8–12]. Величина достигаемого эффекта зависит от химического строения полимера, его морфологии, молекулярной массы M_w , маршрута деформирования. В табл. 1 в качестве примера приведены значения ряда перечисленных характеристик полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) в исходном состоянии и после РКМУЭ при максимальной $\Delta\Gamma = 0.83$ [11].

Таблица 1

Влияние РКМУЭ на плотность и механические свойства ПЭВП

Обработка	ε	$M_w \cdot 10^{-6}$	H^{\perp}	H^{\parallel}	ΔH	$\rho, \text{g/cm}^3$	E	σ_t	$\varepsilon_b, \%$
			МПа				МПа		
Исходное состояние	0	0.5	36	38	0.06	0.966	400	28	650
		1.0	30	32	0.06	0.962	220	22	520
		2.0	46	48	0.04	0.942	690	38	12.6
Маршрут С	6.7	0.5	136	160	0.15	0.971	1200	90	605
		1.0	96	118	0.18	0.970	625	64	450
	9.1	0.5	152	175	0.13	0.974	1350	95	600
		1.0	105	124	0.15	0.970	690	65	448
		2.0	58	62	0.07	0.950	900	54	11.5

Примечание. σ_t – предел прочности, ε_b – деформация разрушения при одноосном растяжении.

Из реализованных маршрутов РКМУЭ лучшим комплексом механических свойств характеризуется маршрут D + C, который обеспечивает не только многократное увеличение микротвердости и прочности, но и сохранение пластичности на уровне исходного полимера [13] (табл. 2). Поскольку $H \sim \sigma_y$ [14], практически нулевая анизотропия микротвердости позволяет считать, что пределы текучести σ_y , соответствующие продольному и перпендикулярному направлениям в экструдатах, примерно одинаковы.

Таблица 2

Влияние маршрута РКМУЭ на механические свойства ПЭВП

Маршрут	ε	H^\perp	H^\parallel	ΔH	E	σ_y	σ_t	ε_y	ε_b
		МПа			МПа			%	
Исходное состояние	0	30	32	0.06	220	20	22	30.0	520
E	9.1	137	150	0.09	950	90	95	24.6	505
F	9.1	134	146	0.08	975	87	90	24.5	500
B + C	8.5	170	182	0.07	1270	107	112	24.7	505
D + C	8.5	194	202	0.04	1400	114	118	27.0	515

Примечание. $\Delta\Gamma = 0.83$, $M_w = 1 \cdot 10^6$.

Наблюдается корреляция между деформационно-прочностными свойствами полимеров, экструдированных с разными ε и по различным маршрутам, с теплофизическими свойствами [10,13,15]. Недеформированные материалы характеризуются одним широким эндотермическим пиком плавления на кривых дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). В случае экструдированных образцов в той же области температур имеют место два эндотермических пика. Наибольшие значения температурных положений основного $T_{1\max}$ и дополнительного $T_{2\max}$ пиков плавления имеют место у полимеров, обработанных по маршруту D + C. В табл. 3 приведены величины этих параметров для указанного маршрута, а также энтальпия плавления ΔH_f и степень кристалличности χ_c при $\varepsilon = 8.5$ в случае ПЭВП ($M_w = 1 \cdot 10^6$) и полиоксиметилена (ПОМ) [15]. Видно, что РКМУЭ значительно увеличивает χ_c . Полученный результат хорошо согласуется с данными рентгена и измерений плотности, согласно которым χ_c повышается с ростом ε и достигает максимальных значений при экструзии по маршруту D + C [13].

Методами электронной микроскопии и широкоугольного рентгеновского рассеяния показано, что РКМУЭ формирует биаксиально-ориентированные структуры, которые отличаются друг от друга степенью развитости сетки переплетенных фибрилл [9,11]. Последняя определяется маршрутом деформирования и величиной накопленной деформации. Появление дублета на кривых ДСК связано с возникновением неоднородной фибриллярной структуры, состоящей из двух типов микрофибрилл [15]. Выполненная в работе [15] оценка размеров надмолекулярных образований и толщины ламелей

Таблица 3

Влияние РКМУЭ на степень кристалличности и теплофизические характеристики полимеров

Обработка	T_{1max}	T_{2max}	$\Delta H_f, \text{J/g}$	χ_c	α^\perp	α^\parallel
	К				$10^6, \text{K}^{-1}$	
ПЭВП						
Исходное состояние	403	–	182	0.63	220	210
После РКМУЭ	410	412	238	0.82	–7	–6
ПОМ						
Исходное состояние	438	–	170	0.52	150	140
После РКМУЭ	440	444	225	0.69	–6	–5

в исследованных полимерах позволила предположить, что эти микрофибриллы различаются степенью совершенства кристаллитов. У первых имеется большое количество кристаллитов, содержащих двойные или тройные складки, т.е. выпрямленные участки цепей, идущих через две или три ламели и включающих трансучастки между ними. У второго типа микрофибрилл практически нет кристаллических образований с выпрямленными отрезками макромолекул, проходящими через соседние кристаллиты.

О формировании двухосно-ориентированных структур при РКМУЭ свидетельствуют и результаты дилатометрических исследований [13]. Наиболее интересный из них состоит в том, что при определенных условиях у модифицированных РКМУЭ кристаллизующихся полимеров можно наблюдать биаксиальный инварный эффект [16]. Он проявляется в очень низких и слабоменяющихся значениях относительного удлинения образцов в продольном и поперечном направлениях при их нагревании в широком интервале температур. При этом величины температурных коэффициентов линейного расширения α во много раз меньше таковых, полученных для недеформированных полимеров, и приближаются к значениям α , характерным для инварных сплавов (табл. 3). Такое поведение термического расширения имеет место, когда расположение одной части фибрилл, образующих сетку, совпадает с осью экструдата, а второй части – перпендикулярно последней, при равных долях этих фибрилл.

Испытания на растяжение подвергнутых РКМУЭ полимеров выявили, что при формировании в гибкоцепных кристаллизующихся полимерах биаксиально-ориентированной структуры может наблюдаться двухпиковая диаграмма растяжения, которой соответствует двухшейковый механизм пластического течения. На рис. 2, как пример, показаны зависимости σ – ε для исходных и обработанных по маршруту D + C образцов полиамида (ПА-6) и ПЭВП. При растяжении деформированных полимеров первый пик текучести

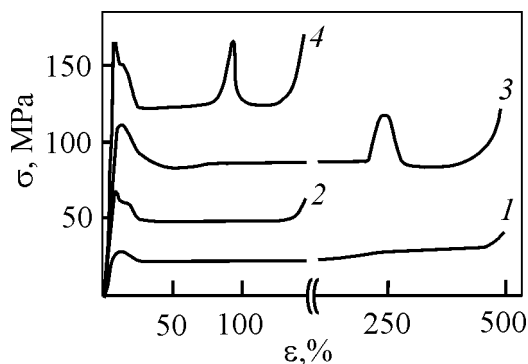


Рис. 2. Зависимости напряжение–деформация при испытаниях на растяжение для ПЭВП (1, 3) и ПА-6 (2, 4): 1, 2 – исходные образцы; 3, 4 – после РКМУЭ

возникает при появлении в образце первой шейки. После завершения распространения первой шейки дальнейшая деформация обеспечивает вначале однородное растяжение образца, а затем возникновение второй шейки, которому соответствует появление на диаграмме σ – ϵ второго максимума. Наличие двух максимумов на диаграмме σ – ϵ связано с формированием двух групп кристаллических ламелей, ориентированных вдоль и перпендикулярно направлению растягивающей силы, а также их последовательным вовлечением в процесс пластического течения. Установленный характер пластического течения ориентированных РКМУЭ полимеров позволяет объяснить сохранение их высокого уровня пластичности.

Структура полимеров, сформированная в процессе РКМУЭ, отличается высокой термической устойчивостью, обеспечивая сохранение повышенного уровня свойств даже после продолжительных отжигов при температурах, близких к температурам плавления T_m [13,17]. Это объясняется созданием плотной сетки физических узлов, которая, как известно [18], способствует повышению устойчивости деформированных полимеров к термическому воздействию.

2. Винтовая и плоская винтовая экструзия

Винтовая экструзия (см. рис. 1,б) состоит в том, что призматический образец продавливают через матрицу с каналом, содержащим два призматических участка, разделенных участком винтовой формы. В ходе обработки материал испытывает интенсивную деформацию при сохранении идентичности начального и конечного сечений образца. В настоящее время приложения этого процесса развиваются в следующих направлениях: создание ультрамелко- и нанокристаллических структур в объемных металлических образцах; повышение пластичности вторичных цветных металлов и сплавов; консолидация порошковых металлических материалов.

Возможность применения ВЭ для структурной модификации полимеров рассмотрена в работах [6,7,19–21]. На рис. 3 приведено распределение микротвердости по поперечному сечению образцов ПА-6, полученных ВЭ. Имеет место большой градиент деформации, вызывающий неоднородность в распределении H . Изменение температуры экструзии T_e слабо отражается

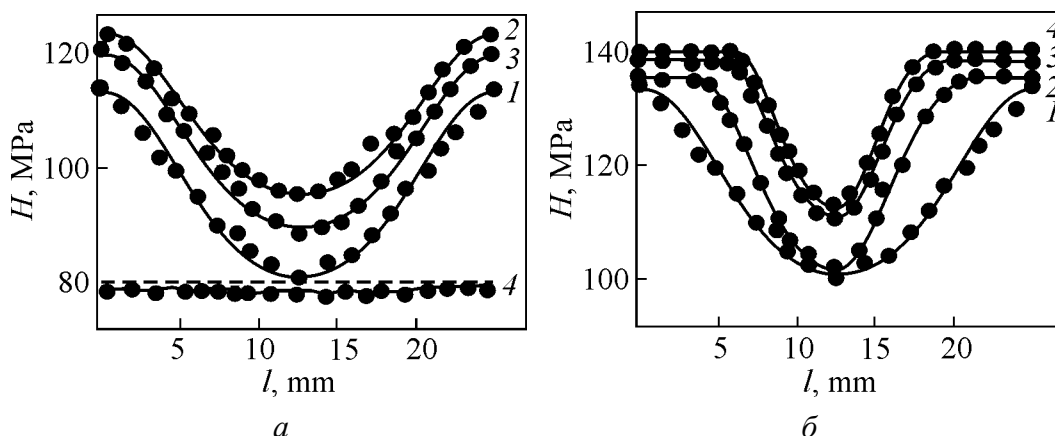


Рис. 3. Распределение микротвердости по поперечному сечению (вдоль диагонали l) образцов ПА-6 при различных условиях ВЭ: $a - T_e = 373$ (1), 423 (2), 448 (3), 483 К (4); $b - \varepsilon = 1.73$ (1), 3.46 (2), 5.19 (3), 6.92 (4)

на характере наблюдаемой зависимости (рис. 3,а). При T_e , близких к T_m полимера, эффект упрочнения отсутствует, что связано с доминированием эффекта термостимулированной релаксации внутренних напряжений. Изучение влияния циклирования (накопленной деформации), которое осуществлялось по двум режимам: с охлаждением экструдатов после каждого прохода и последующим их нагревом перед очередным циклом деформирования, а также без охлаждения, показало следующее [19,21]. Циклирование с охлаждением уменьшает величину H , достигнутую в результате первого прохода, не изменяя характера зависимостей $H(l)$, что может быть связано с релаксацией напряженного состояния, вызванного отжигом, а также частичной механодеструкцией макромолекулярных цепей [19,21]. Последовательное накопление деформации при циклировании без охлаждения приводит к расширению периферийной области в поперечном сечении экструдатов с максимальными значениями H (рис. 3,б). Одновременно увеличивается H в центральной части. Аналогичный результат получен для ПЭВП и политетрафторэтилена. Температурные зависимости относительного удлинения экструдированных образцов, вырезанных в продольном и поперечном направлениях по отношению к оси экструдата, качественно сходны с наблюдаемыми в случае РКМУЭ, маршрут С. Это свидетельствует о формировании при ВЭ анизотропной структуры с преимущественной ориентацией вдоль продольной оси.

Новые возможности, связанные с особенностями деформированного состояния заготовки, открывает ПВЭ [22,23]. На рис. 1,б представлена схема процесса ПВЭ. Эксперименты, выполненные на ПА-6 и ПЭВП, позволили установить, что ПВЭ, в отличие от ВЭ, приводит к достаточно однородному распределению прочностных свойств по поперечному (прямоугольному) сечению заготовки [22,23] (рис. 4). Оно имеет сходные черты с соответствующим распределением в металле [22] и характеризуется вытянутыми изолиниями твердости

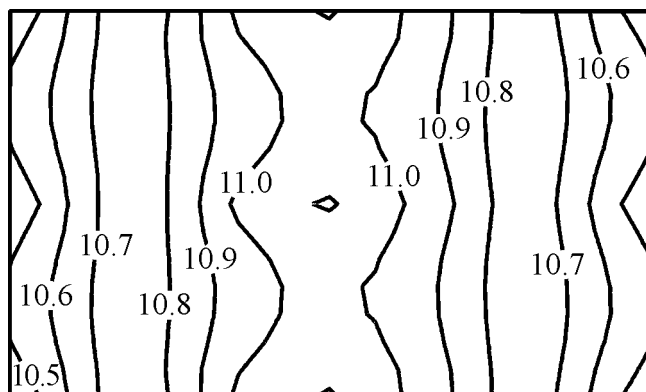


Рис. 4. Распределение твердости по поперечному сечению ПА-6, подвергнутого ПВЭ

вдоль короткой стороны сечения, однако твердость в данном случае несколько выше в центральной зоне и убывает в направлении периферии. Средние значения H в продольном сечении экструдатов выше, чем в поперечном [22,23], обе характеристики увеличиваются при наличии противодействия и уменьшаются с ростом скорости экструзии. В то же время величина анизотропии микротвердости практически не меняется. Циклирование без промежуточного охлаждения экструдатов не вызывает заметных изменений H . Механические свойства ПА-6 и ПЭВП после ПВЭ, измеренные при растяжении, свидетельствуют о наличии существенного упрочняющего эффекта при приемлемой пластичности.

Небольшое (до 15%) уменьшение прочностных параметров и сохранение того же уровня пластичности с увеличением скорости экструзии V_e в 5 раз позволяет считать указанные значения V_e рациональными при выборе технологических параметров процесса. Повышению его производительности содействует и возможность обработки в случае ПВЭ длинномерных заготовок в полунепрерывном режиме.

3. Комбинированная твердофазная экструзия

Известно, что комбинация различных методов твердофазной ориентации, например ТФЭ и ориентационной вытяжки [24], способствует формированию у полимеров повышенного уровня свойств, часто недостижимого при одностадийном процессе. В работах [9,12,17,25] рассмотрены возможности комбинированных схем ТФЭ, включающих ЭФ и РКМУЭ в различной последовательности. Объектом исследований служил ПА-6, использовался маршрут С.

В табл. 4 выборочно представлена часть результатов, опубликованных ранее [9,12,17,25], которые позволяют легко проследить влияние разных схем ТФЭ на комплекс свойств кристаллизующегося полимера. Видно, что наиболее эффективной является обработка по схеме ЭФ–РКМУЭ, когда достигаются наибольшие значения жесткости, твердости и прочности при высоких значениях деформации разрушения. При этом реализуется состояние с минимальной анизотропией H и низкой величиной водопоглощения.

Таблица 4

Влияние ТФЭ на свойства ПА-6

Обработка	$\Delta\Gamma$	$\varepsilon_{ЕСМАЕ}$	ε_{ED}	$\rho, \text{g/cm}^3$	H^\perp	H^\parallel	ΔH	$W, \%$	E	σ_t	$\varepsilon_b, \%$
					МПа				МПа		
Исходное состояние	–	–	–	1.35	80	82	0.02	8.5	900	69	148
ЭФ	–	–	0.7	1.139	82	128	0.36	7.1	1095	111	75
	–	–	1.4	1.139	92	190	0.52	7.0	1355	118	51
РКМУЭ	0.83	2.1	–	1.143	147	170	0.16	3.8	1370	110	120
	0.83	6.7	–	1.144	155	184	0.14	3.6	1468	130	125
ЭФ–РКМУЭ	0.54	4.0	0.7	1.143	150	178	0.16	3.8	1412	120	132
	0.83	2.1	1.4	1.143	206	240	0.14	3,9	2006	160	130
РКМУЭ–ЭФ	0.54	4.0	0.7	1.142	92	166	0.45	4.1	1370	115	128

Примечание. Здесь ε_{ED} , $\varepsilon_{ЕСМАЕ}$ – соответственно накопленные деформации при традиционной ТФЭ и в случае РКМУЭ, W – водопоглощение

Приведенные в табл. 4 данные ярко демонстрируют преимущества как одностадийного процесса РКМУЭ, так и комбинированной деформации, включающей РКМУЭ, по сравнению с ЭФ. Прежде всего это относится к сохранению высокого уровня пластичности, близкого к пластичности исходного материала. Результаты, полученные при изучении влияния маршрутов РКМУЭ, показывают, что использование маршрутов В + С и, тем более, D + С в комбинации с ЭФ позволяет достичь более значительных изменений в физических и механических характеристиках аморфно-кристаллических полимеров.

Заключение

Использование различных схем ТФЭ, основанных на деформации простым сдвигом, позволяет реализовать у кристаллизующихся полимеров структурные состояния, обуславливающие комплекс свойств, отличный от наблюдаемого при традиционных способах обработки давлением:

- РКМУЭ, формируя биаксиальную фибриллярную структуру, обеспечивает уникальное сочетание механических характеристик (высокие пластичность и прочность при низкой анизотропии последней) и биаксиальный инварный эффект;

- ВЭ позволяет создать состояние с резко выраженным градиентом свойств по сечению прутковой заготовки, величина которого определяется температурой экструзии и накопленной деформацией;

- ПВЭ по сравнению с процессом ВЭ приводит к однородному повышению прочности по поперечному сечению полимерной заготовки, снижает энергоемкость и повышает производительность процесса за счет увеличения его скорости и уменьшения числа циклов экструзии, а также создает возможность получения длинномерных заготовок;

- комбинация ЭФ с РКМУЭ увеличивает ресурс достигаемых свойств по сравнению с одностадийными процессами ТФЭ.

1. В.А. Белошенко, Я.Е. Бейгельзимер, В.Н. Варюхин, Твердофазная экструзия полимеров, Наукова думка, Киев (2008).
2. В.А. Белошенко, В.Н. Варюхин, В.З. Спусканюк, Теория и практика гидроэкструзии, Наукова думка, Киев (2007).
3. V. Beloshenko, V. Spuskanyuk, Intern. J. Mater. Chem. **2**, 145 (2012).
4. V.M. Segal, Mater. Sci. Eng. **A271**, 322 (1999).
5. В.А. Белошенко, А.В. Возняк, Ю.В. Возняк, Пласт. массы № 6, 46 (2008).
6. В.А. Белошенко, А.В. Возняк, Ю.В. Возняк, Высокомолек. соед. **A51**, 1473 (2009).
7. В.А. Белошенко, В.Н. Варюхин, А.В. Возняк, Ю.В. Возняк, Докл. РАН **426**, 56 (2009).
8. V.A. Beloshenko, V.N. Varyukhin, A.V. Voznyak, Yu.V. Voznyak, Polym. Eng. Sci. **50**, 1000 (2010).
9. V.A. Beloshenko, A.V. Voznyak, Yu.V. Voznyak, V.A. Glasunova, T.E. Konstantinova, Polym. Eng. Sci. **52**, 1815 (2012).
10. V.A. Beloshenko, V.N. Varyukhin, A.V. Voznyak, Yu.V. Voznyak, J. Appl. Polym. Sci. **126**, 837 (2012).
11. V.A. Beloshenko, A.V. Voznyak, Yu.V. Voznyak, G.V. Dudarenko, J. Appl. Polym. Sci. **127**, 1377 (2013).
12. V.A. Beloshenko, V.N. Varyukhin, A.V. Voznyak, Yu.V. Voznyak, Polym. Eng. Sci. **51**, 1092 (2011).
13. V.A. Beloshenko, A.V. Voznyak, Yu.V. Voznyak, Polym. Eng. Sci. **54**, 531 (2013).
14. В.А. Белошенко, Ю.В. Возняк, Фіз.-хім. механіка матеріалів № 1, 99 (2013).
15. В.А. Белошенко, Ю.В. Возняк, В.М. Михальчук, Высокомолек. соед. А, DOI: 10.7868/S230811201403002X.
16. В.А. Белошенко, А.В. Возняк, Ю.В. Возняк, С.В. Прохоренко, Докл. РАН **449**, 666 (2013).
17. В.О. Білошенко, Ю.В. Возняк, А.В. Возняк, О.П. Борзенко, Хімічна промисловість України № 3, 62 (2011).
18. E. Suljovrujic, Eur. Polym. J. **50**, 2068 (2009).
19. Пат. 47520 Україна, В.О. Білошенко, Я.Ю. Бейгельзімер, А.В. Возняк, Ю.В. Возняк, А.С. Синков, Опубл. 10.02.2010.
20. А.П. Борзенко, А.В. Возняк, Ю.В. Возняк, С.В. Прохоренко, ФТВД **18**, № 2, 137 (2008).
21. В.А. Белошенко, Пласт. массы № 7, 52 (2012).
22. О.В. Прокофьева, Ю.В. Возняк, Д.В. Прилепо, ФТВД **23**, № 1, 116 (2013).
23. Пат. 73964 Україна, В.О. Білошенко, Я.Ю. Бейгельзімер, Ю.В. Возняк, Д.В. Прилепо, Опубл. 10.10.2012.
24. R. Endo, K. Jounai, H. Uehara, T. Kanamoto, R.S. Porter, J. Polym. Sci. **B36**, 2551 (1998).
25. V.A. Beloshenko, Yu.V. Voznyak, A.V. Voznyak, High Pres. Res. **31**, 153 (2011).

V.A. Beloshenko, Yu.V. Voznyak

SOLID-PHASE EXTRUSION OF POLYMERS BY APPLYING SIMPLE SHEAR DEFORMATION

Abilities of new methods of solid-phase extrusion of polymers (SPE) are examined, being based on the use of deformation schemes involving simple shear, namely, equal-channel multiple-angular extrusion (ECMAE), twist extrusion (TE), plane twist extrusion (PTE) and combined extrusion (extrusion through a conic die (DE) and ECMAE). The schemes of realization of these methods, data about the structure evolution and physical and mechanical properties of semicrystalline polymers are reported.

Keywords: severe plastic deformation, equal channel multi-angle extrusion, twist extrusion, combined extrusion, physical and mechanical properties, crystallizing polymers

Fig. 1. Schemes of ECMAE (*a*), TE (*b*), PTE (*c*)

Fig. 2. Stress-strain dependences at tensile tests for HDPE (*1, 3*) and PA-6 (*2, 4*): *1, 2* – the original samples; *3, 4* – after ECMAE

Fig. 3. Cross-section distribution of microhardness (along diagonal *l*) in PA-6 samples at varied conditions of TE: *a* – $T_e = 373$ (*1*), 423 (*2*), 448 (*3*), 483 K (*4*); $\bar{\sigma} - \varepsilon = 1.73$ (*1*), 3.46 (*2*), 5.19 (*3*), 6.92 (*4*)

Fig. 4. Cross-section distribution of PA-6 exposed to PTE